

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBON NANOTÜPLERİN BÜYÜME KİNETİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Berrak ERKMEN

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2014**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Berrak ERKMEN tarafından hazırlanan “**Karbon Nanotüplerin Büyüme Kinetiğinin Araştırılması**” adlı tez çalışması 30/06/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliğı ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK L SANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Burhanettin    EK

Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı

Jüri  yeleri:

Başkan: Prof. Dr. Göknur BAYRAM

Orta Doğı Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı

 ye: Prof. Dr. Zeki AKTAş

Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı

 ye: Prof. Dr. Burhanettin    EK

Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. İbrahim DEMİR

Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

30.06.2014

Berrak ERKMEN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KARBON NANOTÜPLERİN BÜYÜME KİNETİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Berrak ERKMEN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Burhanettin ÇİÇEK

Karbon nanotüpler (KNT) 1991 yılında Iijima tarafından He atmosferinde ark boşalım yöntemi ürünlerini incelemesi sırasında keşfedilmiştir. Yaptığı ‘geçirmeli elektron mikroskobu’ incelemelerinde nano boyutlarda tüpe benzeyen yapılar gözlemlemiştir. KNT’ler; üstün özellikleri ve potansiyel uygulama alanları sayesinde hakkında birçok çalışma yapılan en önemli nanomalzemelerdir. En yaygın KNT üretim yöntemleri; Ark Boşalım, Lazer Buharlaştırma ve Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)’dir. Genel olarak, CVD yöntemi sıcak duvar ve soğuk duvar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Sıcak duvar CVD yöntemi demir, nikel, kobalt gibi metal katalizör içeren malzemenin yüksek sıcaklıklara ısıtılması ve hidrokarbon gazının bu malzeme üzerinden geçirilmesine dayanır. KNT oluşumu, sıcaklıkla parçalanmış hidrokarbon gazındaki karbonun katalizör üzerine çökmesi ve bu taneciklerin karbon atomlarıyla doymuş hale gelmesiyle gerçekleşir ve katalizör zehirlenmesi veya karbon atomlarının katalizör yüzeyine difüzyonunun sona ermesiyle tamamlanır. Soğuk duvar CVD yönteminin temel kullanıma ihtiyacı, sıcak duvar CVD yönteminde oluşan safsızlıkların azaltılması, ekonomik olması ve optik görüntülemeye uygunluğudur. Sıcak duvarlı yöntemde, reaksiyon bir fırın içerisinde gerçekleşirken, soğuk duvarlı yöntemde ise reaktörün tamamının ısıtılması yerine, sadece taban malzeme ve/veya tepkimenin gerçekleşmesi istenen bölge ısıtılmaktadır. Böylece karbon kaynağı gaz, parçalanmadan taban malzemeye ulaşır ve sadece taban malzeme üzerinde tepkimeye girer. Bu nedenle reaktörün duvarlarında is oluşumu gerçekleşmez. Son yıllarda; sıcak duvar CVD yöntemi ile uzun ve çapları kontrol edilebilen KNT üretimine yönelik başarılı çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalara rağmen, KNT’lerin büyüme mekanizması tam olarak aydınlatılamamıştır. Bu amaçla planlanan yüksek lisans çalışmamda; soğuk duvar CVD yöntemi ile farklı sıcaklıklarda karbon nanotüpler üretilmesi ile elde edilen büyüme verilerinden faydalanılarak bir kinetik çalışma yapılmış ve karbon nanotüplerin büyüme mekanizması aydınlatılmıştır.

Haziran 2014, 140 sayfa

Anahtar Kelimeler: Karbon Nanotüp, Büyüme Kinetiği, Soğuk Duvar Kimyasal Buhar Biriktirme, Aktivasyon Enerjisi

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF GROWTH KINETICS OF CARBON NANOTUBES

Berrak ERKMEN

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Burhanettin ÇİÇEK

Carbon nanotubes (CNTs) were discovered in 1991 by Iijima while he was analyzing products of arc discharge experiments. He observed in his examinations with Transmission Electron Microscope (TEM) that there was tube alike structures in nanoscale. Due to their outstanding properties and potential applications, CNTs are the most important nanomaterials that researchers make lots of studies about. The most common CNT production methods are arc discharge, laser ablation and chemical vapour deposition (CVD). Generally, CVD method goes into division according to production conditions; ‘hot-wall CVD’ and ‘cold-wall CVD’. Hot-wall CVD method depends on heating substrate that coated with metal catalyst like iron, nickel, cobalt and crossing carbon source gas over this substrate in high temperatures. Growth of CNTs occur after carbon source decompose due to high temperature and deposit on metal catalyst. When catalyst particles are saturated with carbon atoms, CNTs grow until catalyst poisoning and ending diffusion of C atoms to catalyst surface. As an alternative to hot-wall CVD system, cold-wall CVD method developed to avoid the impurities that was formed on reactor walls in hot-wall CVD system and to suit for optical imaging. In hot-wall CVD; reaction occurs in a reactor which stays in furnace and in cold-wall reactor only substrate is heated. Thus, carbon source gas reaches to substrate without decomposition, it reacts only on catalyst surface and soot formation is not observed on walls of the reactor. In recent years, there are successful studies about production of restainable diameter and relatively long CNTs but growth mechanism of CNTs are not enlightened. For this purpose, in my master thesis; by using the data that collected from production of CNTs in different temperatures and flow rates with cold-wall CVD method, a kinetic study was made and growth mechanism was enlightened.

June 2014, 140 pages

Key Words: Carbon Nanotube, Growth Kinetics, Cold Wall Chemical Vapor Deposition, Activation Energy

TEŞEKKÜR

Değerli tecrübelerini benimle paylaştığı, verdiği tavsiyelerle beni her zaman doğruya yönlendirdiği, sabrederek her şeyi başarabileceğime inandırdığı ve umudumu kaybetmememi sağladığı için sayın danışman hocam Prof. Dr. Burhanettin ÇİÇEK'e (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) en büyük teşekkürü bir borç bilirim.

Birlikte çalıştığımız üç yıl boyunca sabırla yardımlarını esirgemeyen, her engeli beraber aştığım ve çalışmaktan çok mutlu olduğum Araş. Gör. Furkan SOYSAL'a; laboratuarda çalıştığım üç yıl boyunca yardımlarını, desteğini ve neşesini esirgemeyen Araş. Gör. Savaş YAĞLIKÇI'ya ve tüm hocalarıma; çalışarak, gülerken ve çoğu zaman düşünerek her şeyin üstesinden beraber geldiğim Melike GÜLER'e ömür boyu sürececek arkadaşlığı ve desteği için; arkadaşlıkları ile bana güç veren, hem iyi gün hem kötü gün dostlarım Günay BAYDAR ve Hande AFŞAR'a bu yolculukta her zaman yanımda oldukları için ve ömür boyu süreceğine inandığım destekleri için Duygu ERDEMİR ve Gizem HOCAOĞLU'na; laboratuarda geçirdiğim sürede yardımları ve arkadaşlığı için Merve ULUPINAR'a, verdiğim her kararda desteklerini esirgemeyen, yaptığım her hatada tekrar ayağa kalkmamı sağlayan, hayatım boyunca haklarını ödeyemeyeceğim annem Berrin ERKMEN'e, meslektaşım ve kardeşim Buket ERKMEN'e, idolüm ve ağabeyim Dr. Barış GÜRSOY'a, en önemlisi dayım Fehmi GÜRSOY'a, en büyük destekçilerim tüm aileme ve varlığını hep yanımda hissettiğim babama en derin duygularıyla teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, 111M632 numaralı 'Gaz Fazı Yayınımın Karbon Nanotüp Büyüme Hızı Üzerindeki Kısıtlayıcı Etkisinin Araştırılması' konulu TÜBİTAK projesi tarafından desteklenmiştir.

Berrak ERKMEN

Ankara, Haziran 2014

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Karbon Nanotüpler	3
2.2 Nanotüplerin Tarihçesi.....	3
2.3 Nanotüp Çeşitleri	5
2.4 Karbon Nanotüplerin Özellikleri.....	8
2.5 Karbon Nanotüplerin Üretim Yöntemleri	10
2.5.1 Ark boşalım yöntemi.....	11
2.5.2 Lazer buharlaştırma yöntemi	12
2.5.3 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)	13
2.5.3.1 CVD türleri.....	14
2.5.3.2 Soğuk duvar CVD sistemi	18
2.6 Karbon Nanotüp Oluşum Mekanizması	19
2.7 KNT'lerin Karakterizasyonu	22
2.7.1 TEM.....	22
2.7.2 SEM	23
2.8 Kaynak Araştırması.....	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	41
3.1 Katalizör Hazırlanması	41
3.2 Saçtırma ile Kaplama Yöntemi.....	42
3.3 Deney Sistemi.....	49
3.4 Katalizör Kaplama Kalınlığının Kalibrasyonu	51
3.5 Karbon Nanotüplerin Uzunluklarının Ölçülmesi	56
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	63

4.1 KNT Üretim Parametrelerinin Belirlenmesi	63
4.2 Makro Fotoğraf Çekimi ile KNT'lerin Uzunluklarının Ölçülmesi	98
4.3 Kinetik Analiz İçin Ön Denemeler	98
4.3.1 Optimum koşulların belirlenmesi.....	98
4.3.2 Aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında ön denemeler.....	101
4.4 Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması	116
4.5 Büyüme Reaksiyonu Mertebesinin Hesaplanması.....	121
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	124
KAYNAKLAR	127
EKLER.....	132
EK 1 ImageJ Programı ile % Siyah Alan Oranının Belirlenmesinde	
 İzlenen Basamaklar	133
EK 2 KNT Üretimi Parametrelerinin Belirlenebilmesi İçin Uygulanan	
 Deney Koşulları.....	136
EK 3 Farklı Parametrelerin Etkilerinin Gözlenebilmesi İçin Yapılan	
 Deneylerin Koşulları.....	138
ÖZGEÇMİŞ.....	140

SİMGELER DİZİNİ

°	Derece
°C	Santigrat
Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit
CO	Karbon monoksit
CH ₄	Metan
C ₂ H ₂	Asetilen
C ₂ H ₄	Etilen
C ₆ H ₆	Benzen
H ₂	Hidrojen
He	Helyum
HF	Hidroflorik asit
NH ₃	Amonyak
Fe(CO) ₅	Demir pentakarbonil
Fe ₂ O ₃	Demir(III) oksit
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
MgO	Magnezyum oksit
E _A	Aktivasyon enerjisi, (kJ/mol)
P _{C₂H₂}	Asetilenin kısmi basıncı, (atm)
Q _{C₂H₂}	Asetilenin hacimsel kış hızı, (sccm)
Q _{He}	Helyumun hacimsel kış hızı, (sccm)
Q _{H₂}	Hidrojenin hacimsel kış hızı, (sccm)
r _{KNT}	Karbon nanotüplerin reaksiyon hızı, (mm/s)
H	Fotoğraf yüksekliği, (µm)
h'	Hesaplanan yükseklik, (µm)
h	Gerçek yükseklik, (µm)
A	Amper

dk.	dakika
Gpa	Gigapaskal
Hz	Hertz
K	Kelvin
mbar	milibar
μm	mikrometre
mm	milimetre
s	saniye
sccm	mL/dakika

Kısaltmalar

ACCVD	Alkol katalizli kimyasal buhar biriktirme
CoMoCat	Kobalt molibden katalizörü
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
ÇDNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
DC	Doğru akım
HipCO	Yüksek basınçlı karbonmonoksit
HRTEM	Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
KNT	Karbon nanotüp
MSE	Ortalama hata karesi
PECVD	Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TDNT	Tek duvarlı karbon nanotüp
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
VPD	Buhar fazı büyüme
VSS	Buhar-katı-katı modeli

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Fulleren ve Karbon Nanotüp Yapıları.....	5
Şekil 2.2 TDNT Yapısı	5
Şekil 2.3 TDNT'lerin sırası ile SEM ve TEM görüntüleri.....	6
Şekil 2.4 ÇDNT Yapısı	6
Şekil 2.5 ÇDNT'lerin sırası ile SEM ve TEM görüntüleri	7
Şekil 2.6 Kristal yapılarına göre KNT'ler, c birim vektörü	8
Şekil 2.7 Ark boşalım sistemi	11
Şekil 2.8 Lazer buharlaştırma sistemi	12
Şekil 2.9 Kimyasal buhar biriktirme sisteminin şematik gösterimi	14
Şekil 2.10 ACCVD yönteminin şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.11 VPG sisteminin şematik gösterimi	15
Şekil 2.12 PECVD sisteminin şematik gösterimi	16
Şekil 2.13 CoMoCat sisteminin şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.14 HiPco sisteminin şematik gösterimi	18
Şekil 2.15 Soğuk duvar kimyasal buhar biriktirme sisteminin şematik gösterimi.....	19
Şekil 2.16 KNT oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.....	20
Şekil 2.17 Karbon nanotüplerin büyüme modelleri	21
Şekil 2.18 TEM'in şematik gösterimi ve KNTlerin TEM görüntüleri.....	23
Şekil 2.19 SEM'in şematik gösterimi ve KNTlerin SEM görüntüleri	24
Şekil 2.20 Çalışmada kullanılan sıcak duvar CVD sistemi.....	25
Şekil 2.21 Çalışmada kullanılan sıcak duvar CVD sistemi.....	26
Şekil 2.22 Çalışmada üretilen KNT'lerin SEM görüntüleri.....	26
Şekil 2.23 Yapılan deneyler sonucunda elde edilen SEM görüntüleri.....	27

Şekil 2.24 Elde edilen veriler ile çizilen grafikler.....	28
Şekil 2.25 Zamana karşı büyüme hızı verileri	29
Şekil 2.26 Zamana karşı kalınlık verileri	29
Şekil 2.27 Hesaplanan büyüme hızları yardımıyla oluşturulan Arrhenius grafiği.....	30
Şekil 2.28 Hesaplanan büyüme hızları yardımıyla oluşturulan Arrhenius grafiği	31
Şekil 2.29 Chiashi vd. (2004) çalışmasında kullanılan deney sistemi	38
Şekil 2.30 Finnie vd. (2006) çalışmasında kullanılan deney sistemi	39
Şekil 2.31 Çalışmada kullanılan sıcak duvar CVD sistemi.....	39
Şekil 2.32 Farklı koşullarda yapılan deneyler sonucunda elde edilen ortalama büyüme hızı grafiği ve bu veriler yardımıyla çizilen Arrhenius grafiği	40
Şekil 3.1 Magnetron saçtırma ile kaplama mekanizması	43
Şekil 3.2 Saçtırma ile kaplama cihazı PVD-Handy®/ 1M-sm	44
Şekil 3.3 Saçtırma ile kaplama sisteminin şematik gösterimi.....	46
Şekil 3.4 Soğuk duvar CVD sistemi	50
Şekil 3.5 Deneylerde kullanılan soğuk duvar CVD sisteminin şematik gösterimi	51
Şekil 3.6 Ellipsometre'nin şematik gösterimi	52
Şekil 3.7 Fe hedef plaka için kalınlık-zaman ilişkisi	54
Şekil 3.8 Fe hedef plaka için kalınlık-güç ilişkisi	55
Şekil 3.9 Fe hedef plaka için kalınlık-magnetrona uzaklık ilişkisi	56
Şekil 3.10 Yükseklik ayarlanırken kullanılan pirinç bloklar	56
Şekil 3.11 Lazer yer değiştirme sensörü ve KNT üretimine uygulanması	57
Şekil 3.12 Siyah alan oranının belirlenmesi için deney düzeneği.....	59
Şekil 3.13 Adım sayısı 1 iken $z=0$ başlangıç noktasından $z= 50 \mu\text{m}$ 'ye çıkılırken çekilen fotoğraflar.....	61
Şekil 3.14 Çekilen fotoğrafların hesaplamalarda kullanılan boyutları.....	61

Şekil 3.15 Kalibrasyon grafiği	62
Şekil 4.1 1 numaralı deneye ait SEM görüntüleri	63
Şekil 4.2 2 numaralı deneye ait SEM görüntüleri	64
Şekil 4.3 3 numaralı deneye ait SEM görüntüleri	65
Şekil 4.4 4 numaralı deneye ait SEM görüntüleri	65
Şekil 4.5 4 numaralı deneye ait SEM görüntüleri (yan görünüş).....	66
Şekil 4.6 5 numaralı deneye ait SEM görüntüleri	67
Şekil 4.7 6 numaralı deneye ait SEM görüntüleri	67
Şekil 4.8 7 numaralı deneye ait SEM görüntüleri	68
Şekil 4.9 8 numaralı deneye ait SEM görüntüleri	68
Şekil 4.10 9 numaralı deneye ait SEM görüntüleri	69
Şekil 4.11 10 numaralı deneye ait SEM görüntüleri	69
Şekil 4.12 11 numaralı deneye ait SEM görüntüleri	70
Şekil 4.13 12 numaralı deneye ait SEM görüntüleri	70
Şekil 4.14 20 numaralı deneye ait SEM görüntüleri	71
Şekil 4.15 Boş kuvars kristalin SEM görüntüleri	72
Şekil 4.16 21 numaralı deneye ait SEM görüntüleri	72
Şekil 4.17 Çizelge 4.1’de koşulları verilen deneylerin SEM görüntüleri	74
Şekil 4.18 Çizelge 4.1’de koşulları verilen deneylerin SEM görüntüleri	75
Şekil 4.19 Çizelge 4.2’de koşulları verilen deneylere ait SEM görüntüleri	76
Şekil 4.20 Çizelge 4.3’te koşulları verilen deneylere ait SEM görüntüleri	77
Şekil 4.21 Çizelge 4.4’te koşulları verilen deneylere ait SEM görüntüleri	79
Şekil 4.22 Vida üzerinde büyüyen KNT ormanı	81
Şekil 4.23 Vidanın üzerinden alınan numunelerin SEM görüntüleri	82

Şekil 4.24 Al/Co katalizör üzerinde büyütülen KNT'lerin SEM görüntüleri	83
Şekil 4.25 Al/Ni katalizör üzerinde büyütülen KNT'lerin SEM görüntüleri.....	83
Şekil 4.26 Fe/Co katalizör üzerinde büyütülen KNT'lerin SEM görüntüleri	84
Şekil 4.27 Fe/Co katalizör üzerinde büyütülen KNT'lerin SEM görüntüleri	84
Şekil 4.28 Nikel tozu ile üretilen KNT ormanı	87
Şekil 4.29 Nikel tozu ile üretilen KNT'lerin SEM görüntüsü	87
Şekil 4.30 Nikel tozu numunesinin SEM görüntüleri	88
Şekil 4.31 Co/Ni katalizörle üretilen KNT numunelerinin SEM görüntüleri	95
Şekil 4.32 Ni/Co katalizörle üretilen KNT numunelerinin SEM görüntüleri	95
Şekil 4.33 Ni/Fe katalizörle üretilen KNT numunelerinin SEM görüntüleri.....	96
Şekil 4.34 Ni/Co (indirgenmemiş) katalizörle üretilen KNT numunelerinin SEM görüntüleri	96
Şekil 4.35 Makro çekim yöntemi ile fotoğraf çekimi için tasarlanan deney sistemi	98
Şekil 4.36 Silisyum taban malzeme üzerinde büyüyen KNT'lerin çekilen fotoğrafları	99
Şekil 4.37 %1 C ₂ H ₂ akış hızında çekilen SEM görüntüleri	101
Şekil 4.38 %5 C ₂ H ₂ akış hızında çekilen SEM görüntüleri	102
Şekil 4.39 %10 C ₂ H ₂ akış hızında SEM görüntüleri.....	102
Şekil 4.40 %20 C ₂ H ₂ akış hızında çekilen SEM görüntüleri	103
Şekil 4.41 %5 C ₂ H ₂ ile 600°C-850°C'de yapılan deney sonuçlarına göre çizilen Arrhenius grafiği	104
Şekil 4.42 %5 C ₂ H ₂ ile 650°C-810°C'de yapılan deney sonuçlarına göre çizilen Arrhenius grafiği	105
Şekil 4.43 Deneyler sırasında çekilen fotoğraflar ve elde edilen uzunluk-zaman grafikleri	106
Şekil 4.44 %5 C ₂ H ₂ ile 650°C-810°C'de yapılan deney sonuçlarına göre çizilen Arrhenius grafiği	108

Şekil 4.45 Hidrojen jeneratörü kullanılarak gerçekleştirilen deneylerin fotoğrafları	110
Şekil 4.46 %5 C ₂ H ₂ ile taban malzemenin sadece ortası kaplanarak yapılan deneyde elde edilen fotoğraflar	111
Şekil 4.47 %5 C ₂ H ₂ ile taban malzemenin tamamı kaplanarak yapılan deneyde elde edilen fotoğraflar.....	111
Şekil 4.48 %5 C ₂ H ₂ ile taban malzemenin tamamı kaplanarak yapılan deneyde elde edilen fotoğraflar.....	112
Şekil 4.49 %5 C ₂ H ₂ ile taban malzemenin tamamı kaplanarak yapılan deneyde elde edilen fotoğraflar	113
Şekil 4.50 %5 C ₂ H ₂ ile taban malzemenin orta kısmı kaplanarak yapılan deneylerde, kapak olarak boş taban malzeme kullanıldığında ve ısıtıcı plaka kullanıldığında elde edilen fotoğraflar	113
Şekil 4.51 Katalizör kaplı yüzeyi ısıtıcı plakanın üzerine gelecek şekilde ters yerleştirilen taban malzemenin fotoğrafı	114
Şekil 4.52 675°C ve %5 C ₂ H ₂ ile yapılan deney sırasında çekilen fotoğraflar, elde edilen uzunluk-zaman ve Arrhenius grafiği.....	115
Şekil 4.53 %10 C ₂ H ₂ ile 700°C’de yapılan deneyin görüntüleri	118
Şekil 4.54 %10 C ₂ H ₂ ile 700°C’de yapılan deneyin zamana karşı uzunluk grafiği.....	118
Şekil 4.55 %10 C ₂ H ₂ için 1. tekrardaki Arrhenius grafiği	118
Şekil 4.56 %15 C ₂ H ₂ ile 700°C’de yapılan deneyin görüntüleri	119
Şekil 4.57 %15 C ₂ H ₂ ile 700°C’de yapılan deneyin zamana karşı uzunluk grafiği.....	119
Şekil 4.58 %15 C ₂ H ₂ için 1. tekrardaki Arrhenius grafiği	120
Şekil 4.59 %20 C ₂ H ₂ ile 750°C’de yapılan deneyin fotoğrafları	120
Şekil 4.60 %20 C ₂ H ₂ ile 750°C’de yapılan deneyin zamana karşı uzunluk grafiği.....	121
Şekil 4.61 %20 C ₂ H ₂ için 1. tekrardaki Arrhenius grafiği	121
Şekil 4.62 675°C’de hesaplanan reaksiyon mertebesinin belirlendiği grafik	123

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Nanotüplerin bazı özellikleri ve bilinen diğer malzemelerle karşılaştırılması	10
Çizelge 2.2 Literatürde sıcak duvar CVD yöntemi ile yapılan kinetik çalışmalar	36
Çizelge 3.1 Kaplama deneyleri koşulları	52
Çizelge 3.2 Fe hedef plakası için elde edilen sonuçlar	53
Çizelge 3.3 Uygulanan Deney Programı.....	60
Çizelge 4.1 Taban malzeme ve uygun katalizör kaplama şeklinin belirlenmesi için yapılan deneylerin koşulları	73
Çizelge 4.2 Besleme akımındaki karbon kaynağı derişiminin büyümeye etkisinin incelenmesi için yapılan deneylerin koşulları	75
Çizelge 4.3 Besleme akımındaki karbon kaynağı derişiminin büyümeye etkisinin incelenmesi için yapılan deneylerin koşulları	77
Çizelge 4.4 Besleme akımındaki karbon kaynağı derişiminin değişimi ile değişen H_2/C_2H_2 oranının büyümeye etkisinin incelenmesi için yapılan deneylerin koşulları	78
Çizelge 4.5 C1 ve C2 deneylerinin koşulları	80
Çizelge 4.6 D1 ve D2 deneylerinin koşulları	80
Çizelge 4.7 Al, Fe, Co ve Ni kaplamaları koşulları	82
Çizelge 4.8 P1 – P4 deneylerinin koşulları	85
Çizelge 4.9 Deneyde kullanılan metal katalizör çiftleri	93
Çizelge 4.10 AFM cihazı ile yapılan ölçümlerin sonuçları.....	97
Çizelge 4.11 Deney koşulları	99
Çizelge 4.12 Kinetik analiz yapabilmek için izlenilen deney seti.....	116
Çizelge 4.13 Asetilenin kısmi basınçları.....	122
Çizelge 4.14 Hesaplanan tüm reaksiyon mertebeleri	123
Çizelge 5.1 % 5 - %20 asetilen derişimlerinde hesaplanan aktivasyon enerjileri.....	125
Çizelge 5.2 $C_2H_2 \rightarrow \cdot C_2H + H\cdot$ reaksiyonu için çeşitli araştırmacıların bulduğu aktivasyon enerjileri.....	125

1. GİRİŞ

Iijima tarafından 1991 yılında keşfedilmesinden bu yana, karbon nanotüpler (KNT) literatüre kazandırdığı yeni bakış açısı, üstün özellikleri ve gelecekteki potansiyel uygulamaları nedeniyle hakkında birçok çalışma yapılan önemli bir nanomalzemedir (Reijenga 2003). Başlıca üretim teknikleri lazer buharlaştırma, ark boşalımı ve kimyasal buhar biriktirme yöntemidir. Bu tekniklerinden ilk ikisi ölçek büyütme zorlukları ve maliyetin fazla olması nedeniyle yerlerini daha kolay ve ılıman koşullarda çalışılabilen kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemine ve bu yöntemin çeşitli versiyonlarına bırakmaktadır (Magrez vd. 2010).

CVD yönteminde karbon kaynağı olarak kullanılabilen bileşenler, katalizör ve katalizör karışımları, taban malzeme çeşitleri, reaksiyon sıcaklığı, basıncı ve gaz akış hızları gibi deneysel parametreler ile ilgili olarak çok fazla sayıda makaleye erişmek mümkün olsa da bu parametrelerin karbon nanotüp oluşum mekanizması üzerindeki etkileri ancak son 5-6 yıl içinde önem kazanmaya başlamıştır. Son yıllarda yayınlanan çalışmalarda çok çelişkili sonuçlar yer almakta, bu çalışmaların bazılarında yüzey tepkimesi hız kısıtlayıcı basamak olarak gösterilirken, bazılarında da karbon atomunun metal taneciği içinde çözünmesinin en yavaş adım olduğu ileri sürülmektedir.

CVD yönteminde, üzeri uygun katalizör ile kaplanmış bir taban malzeme reaksiyon ortamına yerleştirilmekte veya katalizör kaplı tanecikler reaksiyon ortamına sürekli olarak beslenmektedir. Her iki durumda da gaz fazındaki bir karbon kaynağının katalizör taneciğine ulaşarak parçalanması, yüzeyde kalan karbon atomlarının çeşitli yüzey tepkimeleri ile veya katalizör içinde çözünmeleri ile nanotüpleri oluşturması söz konusudur (Nessim 2010). Ayrıca CVD yöntemi sıcak duvarlı CVD ve soğuk duvarlı CVD olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

Oluşum mekanizmasının sıcak duvarlı CVD sistemi ile yapılan çalışmalarla açıklanabilmesi için taban malzemenin reaktör içinde bulunduğu konumdaki gaz fazı

derişim profillerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle gaz fazı tepkimelerinin engellenebileceği bir sistem olan soğuk duvar CVD yöntemi kullanılmalıdır.

Bu çalışmanın amacı; soğuk duvar CVD yöntemi ile farklı sıcaklıklarda KNT'ler üretilmesi ile elde edilen büyüme verilerinden faydalanılarak bir kinetik çalışmanın yapılması ve KNT'lerin büyüme mekanizmasının aydınlatılmasıdır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Karbon Nanotüpler

Grafen tabakası; tek atom kalınlığında düzlemsel bir levha görünümünde, sp^2 bağı karbon atomlarından oluşmuş bal peteği kristal kafes yapısında bir karbon allotropudur. Karbon nanotüp ise görünüm olarak bir grafen tabakasının silindir oluşturacak şekilde kıvrılması ile oluşan yapıya benzemektedir.

Bu silindirik karbon moleküllerinin alışılmışın dışındaki özellikleri bu malzemenin nanoteknolojideki uygulamalarda, elektronikte, optik ve diğer malzeme bilimi alanlarında kullanılabilir olmasını sağlamıştır. Bu malzeme çok güçlü, benzersiz elektriksel özelliklere ve hızlı termal iletkenliğe sahiptir (Szabó vd. 2010).

2.2 Nanotüplerin Tarihçesi

1985 yılında Harry Kroto, Robert Curl ve Richard Smalley bütünüyle karbon atomlarından oluşan küresel bir molekül keşfederek 1996 yılında Nobel kimya ödülünü kazanmışlardır. Bu nanometre skalasındaki yapı mimar Richard Buckminster Fuller'in tasarladığı yüksek simetriğe sahip mimari jeodezik kubbelerine benzediğinden 'Fulleren' olarak adlandırılmıştır. 1980'lerde ve 1990'ların başında fulleren teorisi, sentezi ve karakterizasyonu ile ilgili kapsamlı çalışmalara başlanmıştır (Guldi ve Martin 2010).

1991 yılında Iijima, fullerenlerin ark-buharlaşması ile sentezi sırasında katotta biriken maddeyi araştırırken bulduğu uzun, ince ve eşmerkezli tabakalardan ve karbon atomlarından oluşan ve o zamana kadar karbon iplikleri olarak bilinen yapıları 'Geçirimli Elektron Mikroskobu' ile gözlemleyerek bir sunum yapmıştır. İleri sürülen bu çalışma ile günümüzde en aktif olarak araştırma yapılan konu olan 'Karbon Nanotüpleri' ortaya çıkarmıştır (Guldi ve Martin 2010).

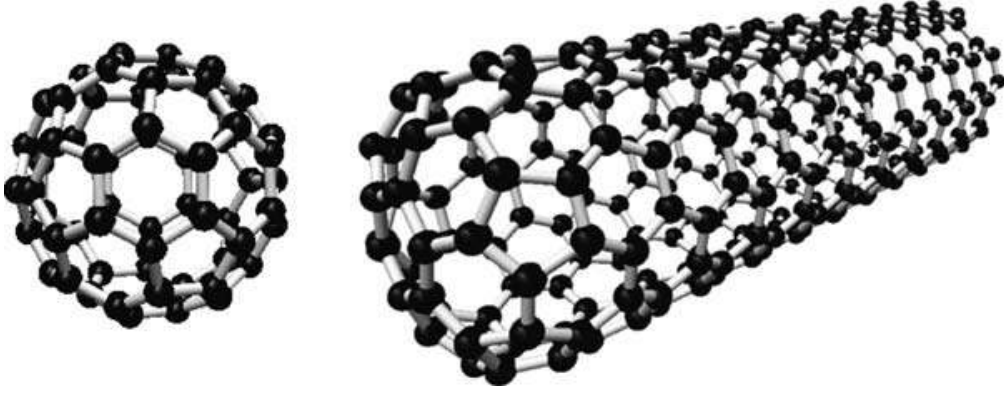
Iijima ve çalışma arkadaşlarının bu keşfine kadar nanotüpler dünyadaki başka araştırmacılar tarafından da araştırılmaktaydı. Fakat Iijima'nın keşfettiği nanotüpler yüksek uzunluğa ve çok küçük çaplara sahiptiler. Neredeyse tek boyutlu bir fulleren gibi görünmekteydiler. Bundan dolayı; bu malzemeler çok farklı ve ilginç elektriksel, mekanik ve moleküler özelliklere sahiptiler. Özellikle başlangıçtaki teorik çalışmalar bu tek boyuta yakın yapının moleküler ve elektriksel özelliklere etkisini araştırmak üzerine yapılmıştır (Reijenga 2003).

Kısa bir süre sonra Thomas Ebbeson ve Pulickel Ajayan çeşitli ark-buharlaşması koşulları altında büyük miktarlarda nanotüp üretilebileceğini göstermişlerdir. Fakat standart ark-buharlaşması metoduyla ancak çok duvarlı tüpler üretilebilmiştir. Sonraki araştırmalar sonucunda, grafit elektrota kobalt gibi bazı metallerin eklenmesi sonucunda tek duvarlı mükemmel tüpler elde edilmiştir.

1993'te tek duvarlı nanotüplerin elde edilmesi, karbon nanotüplerin gelişmesinde büyük bir aşama olmuştur. 1996'da Rice Üniversitesi araştırma grubunun tek duvarlı nanotüp grupları oluştırmada daha etkin bir yöntem bulmasıyla, çok sayıda karbon nanotüp deneylerinin önü açılmıştır. Arzu edilen nanotüpler 1200°C fırında karbonun lazer-buharlaştırılmasıyla elde edilmiştir (Harris 2009).

Daha sonra Montpellier Üniversitesinden Catherine Journet, Patrick Bernier ve çalışma arkadaşlarının karbon ark-buharlaşma metoduyla iyonlaşmış karbon plazmasından tek duvarlı nanotüp elde etmişlerdir. Çok duvarlı karbon nanotüplerin büyütölmesi için katalizör gerekmezken, tek duvarlı karbon nanotüpler ancak katalizör ile büyütölebileceği bilgisi elde edilmiştir (Harris 2009).

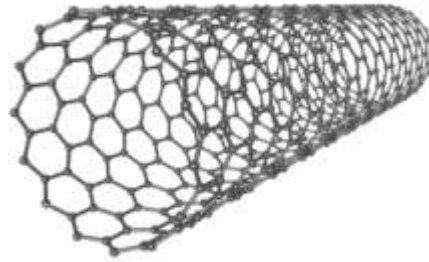
Harry Kroto, Robert Curl ve Richard Smalley tarafından keşfedilen Fulleren molekölünü ve silindirik yapıdaki fulleren olarak adlandırılan tek duvarlı karbon nanotüp yapısı şekil 2.1'de verilmektedir.



Şekil 2.1 Fulleren ve karbon nanotüp yapıları (Harris 2009)

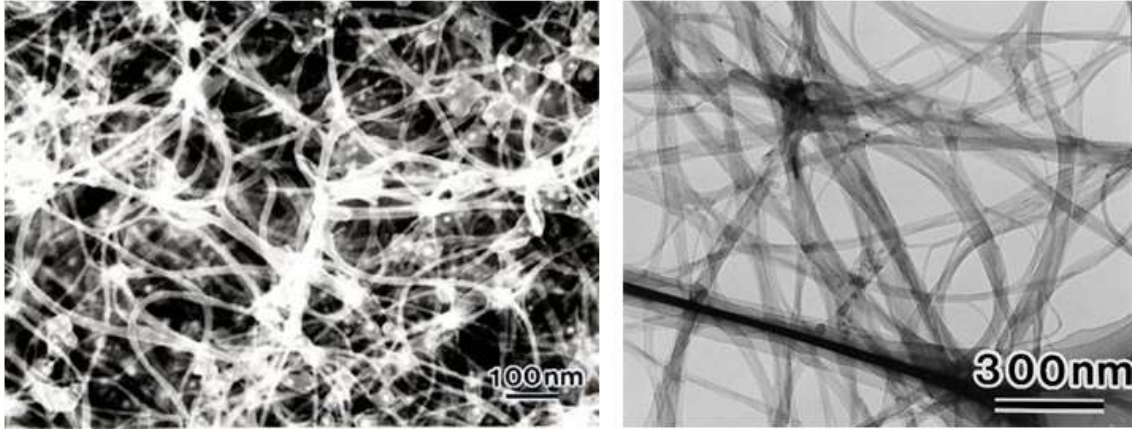
2.3 Nanotüp Çeşitleri

KNT'ler duvar sayılarına ve kristal yapılarına göre olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilirler. Duvar sayılarına göre, Tek Duvarlı Karbon Nanotüp (TDNT) ve Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (ÇDNT) olarak sınıflandırılırlar. Tek duvarlı bir nanotüp tek bir grafen tabakasının kıvrılmasıyla oluşan şekle benzeyen boş bir silindirdir (Şekil 2.2). Tek duvarlı nanotüplerin uzunluk/çap oranları genellikle 1000 olduğundan yaklaşık olarak tek boyutlu yapılar olarak düşünülmektedir (Reijenga 2003).



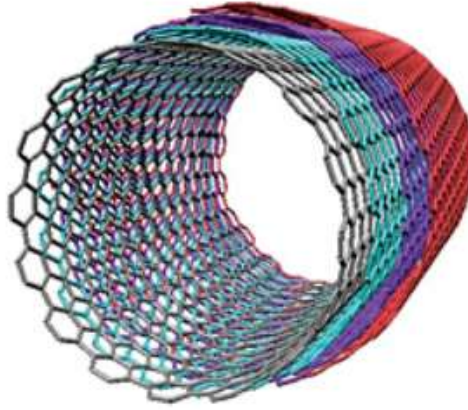
Şekil 2.2 TDNT yapısı (phys.org, 2012)

Karbon nanotüpler taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile görüntülenmektedir. TDNT'lerin SEM ve TEM görüntüleri şekil 2.3'te görülmektedir.



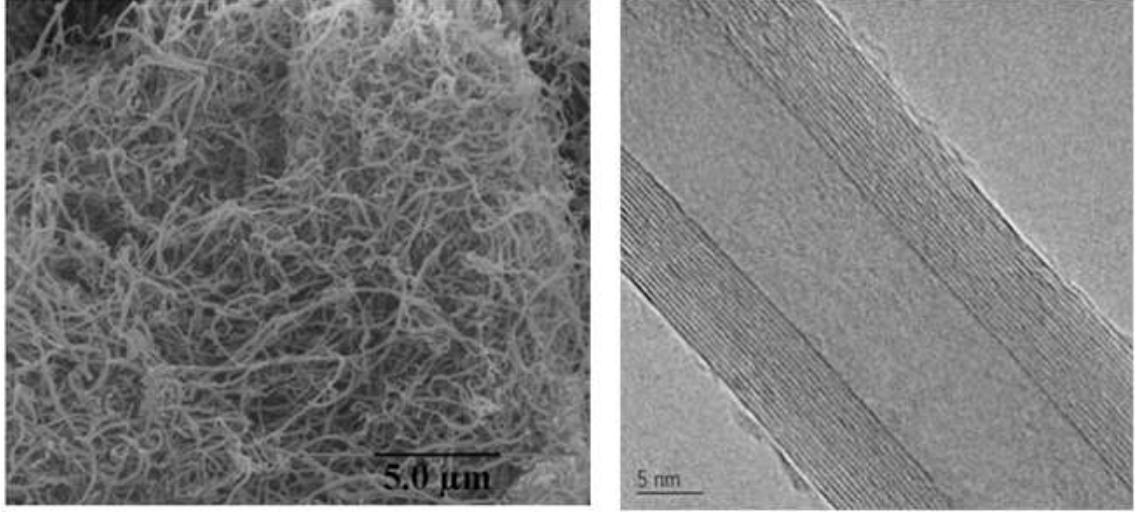
Şekil 2.3 TDNT’lerin sırası ile SEM ve TEM görüntüleri (lib.store.yahoo.net, 2012)

Çok duvarlı nanotüpler; birden fazla tek duvarlı nanotüpün belirli aralıklarla eşmerkezli bir düzende bir araya gelmesiyle oluşmaktadır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 ÇDNT yapısı (science.uwaterloo.ca, 2012)

ÇDNT’lerin yapısı ileri sürülen iki model ile açıklanmaktadır. Birincisi; iç içe geçmiş tek duvarlı karbon nanotüplerden oluştuğunu ifade eden ‘Russian Doll’ modeli, ikincisi ise tek duvarlı bir nanotüpün kendi etrafında sürekli dönmesiyle oluştuğunu ifade eden ‘Parchment’ modelidir (Reijenga 2003) . ÇDNT’lerin SEM ve TEM görüntüleri şekil 2.5’te gösterilmektedir.



Şekil 2.5 ÇDNT'lerin sırası ile SEM ve TEM görüntüleri (cnx.org, 2012, Yousefzadeh vd. 2010)

Karbon nanotüpler kristal yapılarına göre 3 gruba ayrılır;

- Zigzag Karbon Nanotüpler: Grafen tabakası a_1 birim vektörüne paralel olarak kıvrılmaktadır.
- Koltuk Karbon Nanotüpler: Zigzag tüplerden farklı olarak grafen tabakası kıvrılmadan önce 30° dönmektedir.
- Kiral Karbon Nanotüpler: Grafen tabakasının kıvrılma açısı 30° ve 0° arasında değişmektedir (Krueger 2010) .

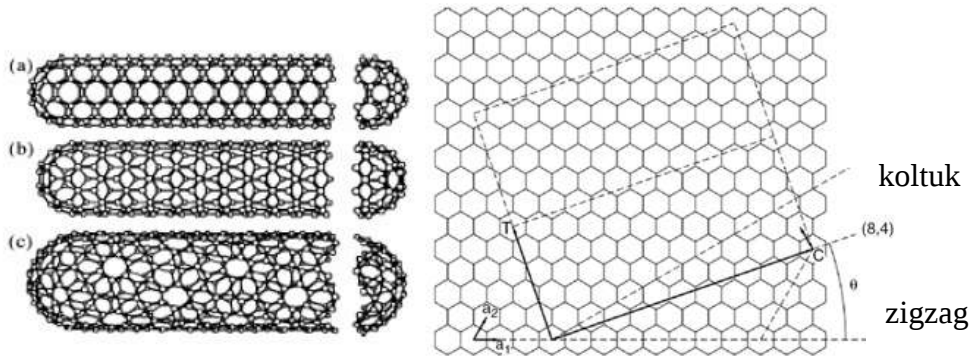
KNT'ler için zigzag ve koltuk yapıları olası yüksek simetrik yapılardır. Fakat uygulamada birçok nanotüpün bu simetrik yapıda olmadığı, tüp ekseninde sarmal bir düzende olduğu görülmüştür. Bu yapılar da kirale nanotüpler olarak bilinmektedir.

Nanotüpün hangi yapıya ait olduğunun belirlenebilmesi için C olarak tanımlanan bir vektör kullanılmaktadır. C vektörü orijinal grafen kafes yapısındaki iki adet eşdeğer noktanın toplamıdır. Bu iki vektörün bitiş noktalarının birleşmesi ile grafen tabakası

kıvrılmış olur ve silindir yapı oluşmaktadır. m ve n sayıları grafenin bal peteği kristal kafes yapısında iki yön boyunca uzanan birim vektörlerin katsayısını göstermek üzere C vektörü aşağıdaki denklemle ifade edilir (Harris 2009) .

$$C = na_1 + ma_2 \quad (2.1)$$

a_1 ve a_2 grafen tabakasındaki birim hücre vektörleridir ve $n \geq m$ dir. $m=0$ olduğunda nanotüp zigzag yapısında, $n=m$ olduğunda nanotüp koltuk yapısındadır. Geriye kalan tüm ihtimaller ise kiral yapıları nanotüplerdir. Şekil 2.6'da koltuk, zigzag ve kiral yapıları nanotüpler görülmektedir (Harris 2009) .



Şekil 2.6 Kristal yapılarına göre KNT'ler, c birim vektörü (Reijenga 2003)

a. Koltuk yapıları, b. Zigzag yapıları, c. Kiral yapıları nanotüpler

2.4 Karbon Nanotüplerin Özellikleri

KNT'lerin alışılmışın dışındaki özellikleri; bu malzemenin nanoteknolojideki uygulamalarda, elektronikte, optik ve diğer malzeme bilimi alanlarında kullanılabilir olmasını sağlamıştır (Reijenga 2003).

KNT'lerin neredeyse tek boyutlu bir yapıya sahip olmaları elektriksel, moleküler ve yapısal özelliklerinin geniş bir alanda incelenmesine sebep olmuştur. KNT'lerin ve moleküler yapılarının en önemli özellikleri aşağıda verilmiştir.

- **Kimyasal Reaktivite:**

Küçük yarıçapları, geniş spesifik yüzeyleri ve kimyasal veya çevreye olan güçlü duyarlılıkları karbon nanotüpleri kimyasal ve biyolojik uygulamalarda ilgi çekici duruma getirmiştir.

KNT'ün kimyasal reaktivitesi, bir grafen tabakası ile karşılaştırıldığında nanotüpün yüzeyindeki kavislenmeden dolayı bir artış göstermektedir. KNT'ün reaktivitesi doğrudan bu kavislenmenin artmasına neden olan Π orbitallerindeki uyumsuzluğa bağlıdır. Bundan dolayı; fark nanotüpün yan duvarları ve baş kısmı arasında oluşturulmalıdır. Aynı nedenle daha küçük çaplı bir nanotüp reaktiviteyi arttırmaktadır (Reijenga 2003).

- **Elektriksel İletkenlik:**

Küçük çaplı KNT'ler kiral vektörlere bağlı olarak hem yarı iletken hem de metalik olabilmektedir. Koltuk yapısındaki bir karbon nanotüp metalik, zigzag yapısındaki bir karbon nanotüp yarı iletken ve kiral yapıdaki bir karbon nanotüp metalik ya da yarı iletken özellik göstermektedir.

İletkenlikteki farklılıklara farklı bant yapısındaki ve farklı bant aralığındaki moleküler yapılar sebep olur. Bu farklılıkların grafen tabakasının özelliklerinden kaynaklandığı kolayca görülmektedir (Reijenga 2003).

- **Mekanik Dayanım:**

Karbon nanotüplerde eksenel yönde büyük bir Young modülü vardır. Nanotüpün uzunluğunun çok yüksek olmasından dolayı nanotüp bütünüyle çok esnektir. Bu özelliği de kompozit malzeme uygulamalarında kullanım için uygun bir madde olmasını sağlar (Reijenga 2003). Nanotüplerin bilinen diğer malzemelerle karşılaştırılması çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Nanotüplerin bazı özellikleri ve bilinen diğer malzemelerle karşılaştırılması
(tr.scribd.com, 2012, www.chem.uwec.edu, 2014, Lehman vd. 2011)

Malzeme	Young Modülü, GPa	Çekme Dayanımı, GPa	Yoğunluk, g/cm³
Tek Duvarlı Nanotüp	1054	150	1.4
Çok Duvarlı Nanotüp	1200	150	1.74
Elmas	600	130	3.5
Kevlar	186	3.6	1.44
Çelik	208	1.0	7.8

2.5 Karbon Nanotüplerin Üretim Yöntemleri

KNT'ler genellikle üç yöntem ile elde edilirler: Ark Boşalımı, Lazer Buharlaştırma ve Kimyasal Buhar Biriktirme.

Kullanılan en eski yöntem ark boşalımı yöntemidir. Bu teknik 60'lı yılların başlarında R. Bacon tarafından karbon fiberlerin üretiminde kullanılmaktaydı. Aynı teknik Kratschmer ve Huffman (1990) tarafından yüksek verimle fulleren elde edilmesinde kullanılmış ve daha sonra çok duvarlı ve tek duvarlı nanotüplerin üretimi için geliştirilmiştir (Szabó vd. 2010).

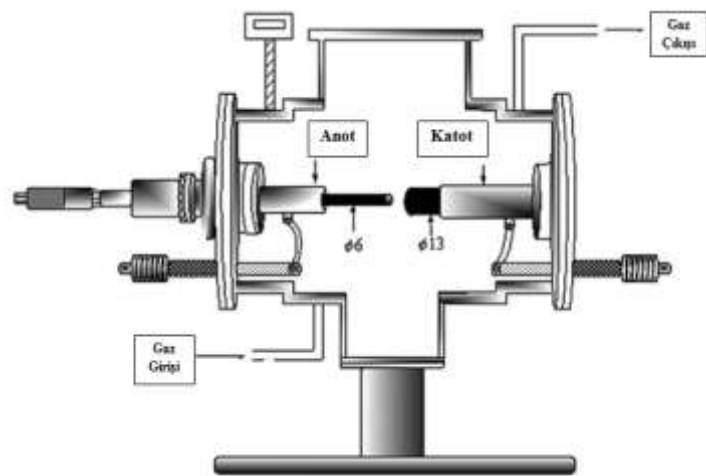
Diğer yöntemler ise daha kaliteli KNT üretebilmek için geliştirilmiştir. Lazer buharlaştırma yöntemi ark boşalımı yöntemi ile benzerlikler göstermektedir. Bu yöntemler arasındaki fark üretilen nanotüplerin kalitesi ve saflığıdır.

2.5.1 Ark Boşalımı Yöntemi

Ark boşalımı yönteminde iki adet saf grafit elektrot bulunmaktadır (Şekil 2.7). Anot saf grafitten olabileceği gibi metal de içerebilir. Metal tozları grafit tozları ile karıştırılır ve anotun merkezinde açılan bir deliğe konularak anota katılmaktadır. Sentez; inert ve reaktant gazdan oluşan atmosferde ve düşük basınçta (30-130 Torr ya da 500 Torr) gerçekleştirilmektedir (Reijenga 2003).

Elektrotlar arası uzaklık, akım (50-150 A) uygulanırken azalmaktadır. Elektrotların arasında yüksek sıcaklıkta (5000°C) plazma oluşturulur. Anottaki karbon tükenene kadar süblimleşmektedir. Elektrotlar arası uzaklık anotun yeri sürekli değiştirilerek sabit tutulmaktadır. Gerilim değeri 25-40 V arasında olacak şekilde kontrol edilerek elektrotlar arasındaki uzaklığın sabit kalması sağlanmaktadır. Böylece reaksiyon süresince kararlı bir ark plazması oluşturulur. Reaksiyon süresi 30-60 saniye ve 2-10 dakika arasında değişmektedir (Szabó vd. 2010).

Reaktörün farklı bölgelerinde farklı ürünler oluşmaktadır. Bunlar; reaktör çeperinde biriken is, örümcek ağına benzeyen katot ve diğer bölmeler arasında oluşan yapılar, katodun bitiminde oluşan gri ve sert yapılar ve katodik çökeltidir (Reijenga 2003).

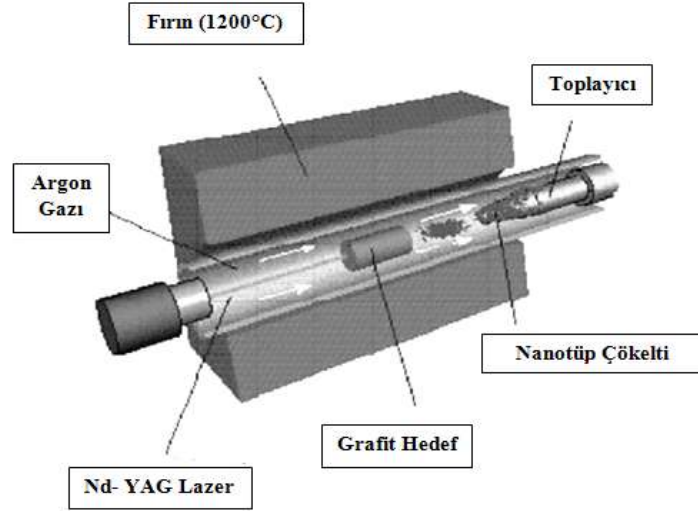


Şekil 2.7 Ark boşalım sistemi (Szabó vd. 2010)

2.5.2 Lazer Buharlaştırma Yöntemi

Lazer buharlaştırma yöntemi ile yüksek saflıkta (%90) nanotüpler üretilir ve bu nanotüplerin yapısı ark boşalım yöntemi ile üretilenlere göre daha kusursuzdur. Yöntemin dezavantajı az miktarda da karbon çökelti oluşmasıdır. Bu yöntem genellikle TDNT'lerin elde edilmesinde kullanılmaktadır. Özel reaksiyon koşulları sağlandığında ÇDNT'ler de oluşturulabilmektedir (Szabó vd. 2010).

Yüksek sıcaklıkta bir fırında (1200°C) bulunan bir metal-grafit kompozit hedefe bir lazer ışını gönderilmektedir (Şekil 2.8). Lazer ışını hedefin yüzeyini buharlaşma için düz ve homojen bir yüzey sağlayacak şekilde tarar. Lazer buharlaşma ile oluşan is sisteme beslenen Ar gazı ile yüksek sıcaklıktaki ortama dağılır ve su ile soğutulan bakır toplayıcıda toplanır. Oluşan bu is karbon nanotüplerden oluşmaktadır (Szabó vd. 2010).



Şekil 2.8 Lazer buharlaştırma sistemi (Szabó vd. 2010)

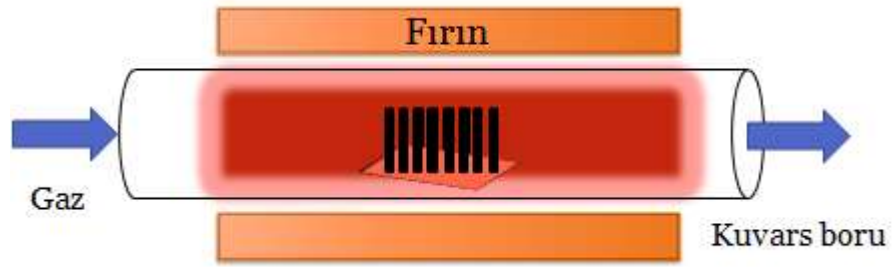
2.5.3 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD)

Ark boşalım yöntemi ile çok miktarda saf olmayan nanotüp üretilebilirken aynı zamanda kontrol edilebilir yollarla nanotüp sentezi ile ilgili önemli çalışmalar yapılmaktaydı. CVD; özellikleri önceden tanımlanmış nanotüpleri seçimli olarak üretmeyi sağlayan yöntemdir (Magrez vd. 2010) .

Karbon içeren bir gazın katalitik parçalanması ile karbon filamentlerin oluşması uzun zamandır bilinen bir yöntemdir. Buna rağmen, Jose-Yacaman vd. (1993) başarılı çalışmalar yapana kadar karbon nanotüp üretiminde bu yöntemin kullanıldığına dair bir kanıt yoktur (Magrez vd. 2010) .

Prensip olarak karbonlu gazlar ve çeşitli organometaller, diğer yardımcı gazlar ile birlikte yüksek sıcaklıktaki tepkime ortamına beslenir. Tepkime sıcaklığı 500-1100°C dir. Karbonlu bileşikler, piroliz esaslı tepkimelerle parçalanır ve açığa çıkan atomik karbon ile metal kümeciklerinin katalitik etkileşimleri sonucu KNT'ler oluşur (Szabó vd. 2010).

Termal katalitik parçalama yoluyla nanotüp üretiminde çeşitli gaz ve sıvı hidrokarbon kaynakları kullanılmaktadır. Bu kaynaklar C_2H_4 ve C_2H_2 gibi hafif gaz hidrokarbonlardan benzen ve ksilen gibi ağır sıvı hidrokarbonlara kadar çeşitlilik gösterir. Sıvı haldeki karbon kaynakları sisteme beslenmeden önce buharlaştırılmalıdır. Karbonun oksidasyonunu engellemek için oksijensiz ortamda çalışılmalıdır. Genel olarak; sürekli bir inert gaz akımı reaksiyon ortamından geçirilmektedir. Nitrojen, helyum ve argon yaygın olarak kullanılan inert gazlardır (Szabó vd. 2010). Klasik bir CVD sisteminin şematik gösterimi şekil 2.9'da verilmiştir.

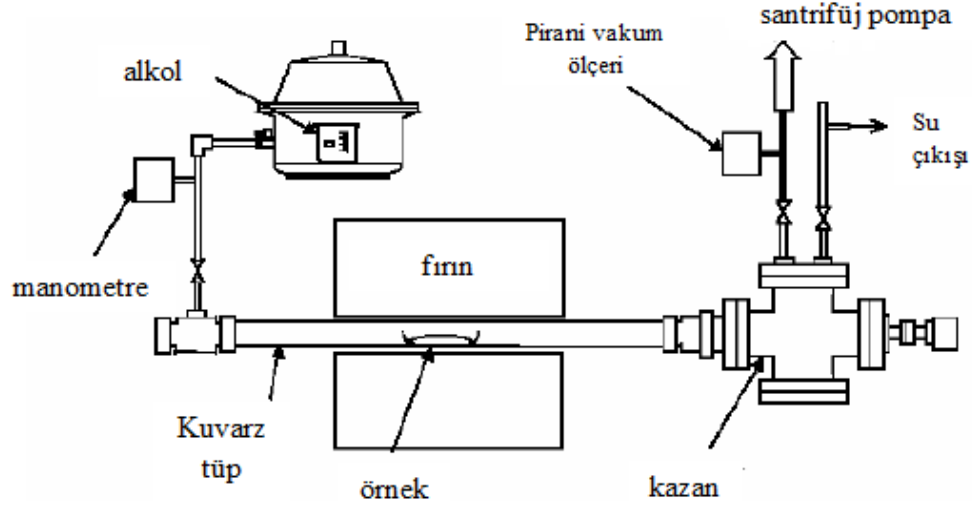


Şekil 2.9 Kimyasal buhar biriktirme sisteminin şematik gösterimi

2.5.3.1 CVD türleri

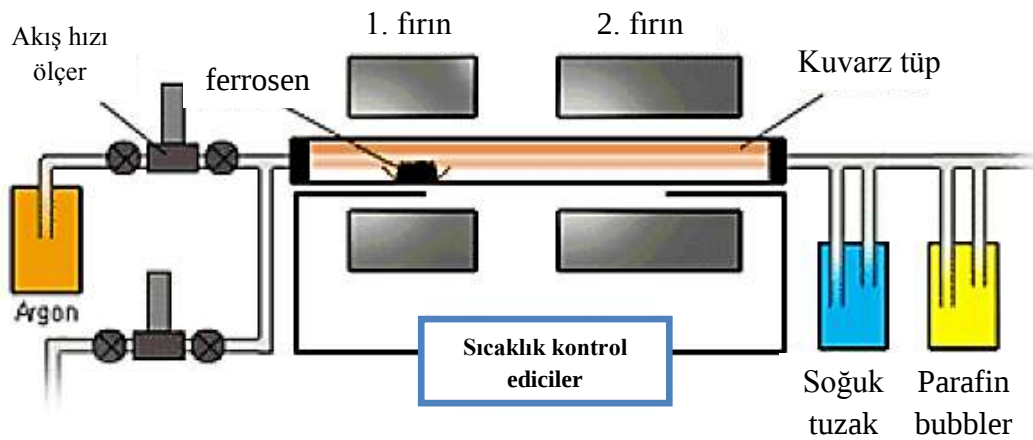
Isıl CVD yönteminde; Fe, Ni, Co ya da bu üç katalitik metalin alaşımı olan katalizör bir taban malzeme üzerine kaplanır. Taban malzemenin yüzeyi seyreltik HF çözeltisi ile çatlatılır ve gözenekli hale getirilir, taban malzeme bir kuvarz küvet içerisinde CVD fırınına yerleştirilir. Taban malzeme üzerinden 750°C - 1050°C sıcaklık aralığında NH_3 geçirilerek nanometre boyutunda metal katalizör tanecikleri elde edilir. KNTler bu katalizör tanecikleri üzerinde büyüdüğü için ince film halindeki katalizör tabakasını homojen tanecikler haline getirmek büyüme prosesinde önemli bir adımdır (Reijenga 2003).

Alkol katalizli CVD (ACCVD) yöntemi yığın miktarda yüksek kalitede TDNT'lerin düşük maliyetle üretilmesi için geliştirilmiş bir sistemdir. Bu yöntemde; etanol ve metanol gibi alkollerin buharları, Fe ve Co metalleri ve destek katısı olarak zeolit kullanılmaktadır. Üretim düşük sıcaklıkta (550°C 'de), alkolle metal taneciklerinin tepkimeye girmesi sonucunda oluşan hidroksil radikallerinin KNT oluşuma engel olan asılı kalan bağlara sahip karbon atomlarını uzaklaştırmasıyla gerçekleşmektedir. Alkol katalizli CVD yönteminin şematik gösterimi şekil 2.10'da verilmiştir (Reijenga 2003).



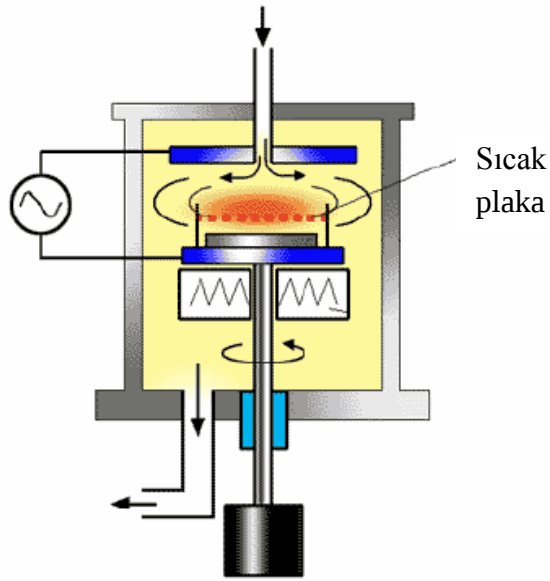
Şekil 2.10 ACCVD yönteminin şematik gösterimi (Reijenga 2003)

Buhar fazı büyüme (VPG) yönteminde taban malzeme kullanılmadan metal katalizörün organik bir çözücü ile çözeltisi hazırlanır ve bu çözelti fırında buharlaşıp KNT olarak çökmesiyle üretim yapılmaktadır. Şekil 2.11’de VPG yönteminin şematik gösterimi verilmiştir. Bu sistemde iki adet fırın bulunmaktadır. İlk fırında düşük sıcaklıkta katalitik karbonun buharlaşmasıyla katalizör tanecikleri oluşur. İkinci fırında ise buharlaşan karbon metal katalizör taneciklere difüzlenir ve KNT’ler oluşur. Bu yöntemle elde edilen TDNT’lerin çapları 2-4 nm, ÇDNT’lerin ise 70-100 nm civarındadır (Reijenga 2003).



Şekil 2.11 VPG sisteminin şematik gösterimi (Reijenga 2003)

Plazma destekli CVD (PECVD) yönteminde reaksiyon ortamında ya da fırının içerisindeki iki elektrot arasında yüksek frekanslı voltaj uygulanarak plazma oluşturulur. Topraklanmış elektrotun üzerine taban malzeme yerleştirilir ve tekdüze bir film oluşturabilmek için reaksiyonda kullanılacak olan gaz taban malzemenin üzerinden geçirilir. Bu yöntemin amacı oluşan nanotüplerin yönlenmesinin ve hizalanmasının sağlanmasıdır. Şekil 2.12’de PECVD sistemi gösterilmiştir (Reijenga 2003).

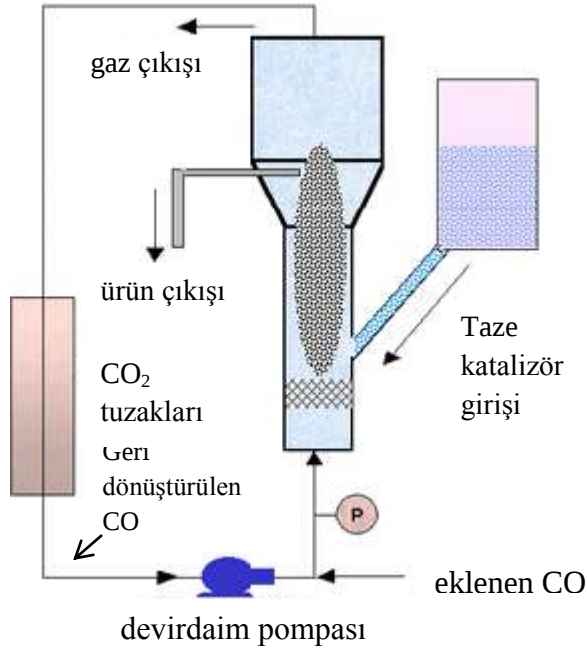


Şekil 2.12 PECVD sisteminin şematik gösterimi (Reijenga 2003)

Aero-jel destekli CVD yönteminde karbon monoksitin aerojel destekli Fe/Mo katalizöründe çözülmesi ile TDNT’ler üretilmektedir. Destek maddesinin yüzey alanı, reaksiyon sıcaklığı ve besleme gazı KNT üretiminin verimini ve üretilen KNT’lerin kalitesini etkilemektedir. Aero-jellerin sahip olduğu gözeneklilik, yüksek yüzey alanı ve düşük yoğunlukları nedeniyle katalizörün aktifliği diğer yöntemlere göre daha fazladır (Reijenga 2003).

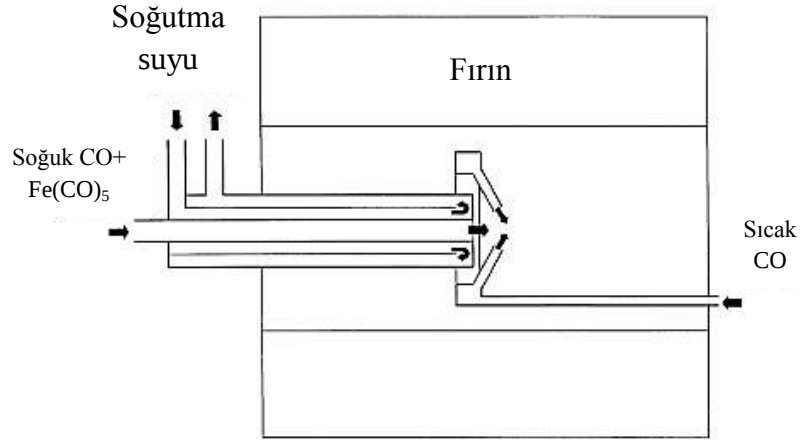
CoMoCat (Kobalt molibden katalizörü) yöntemi akışkan yatak CVD yöntemidir. Bu proses ile, karbonmonoksitin disproporsiyonasyonu ile 700 – 950°C sıcaklıkta TDNT üretilmektedir. Şekil 2.13’te CoMoCat sistemi gösterilmiştir. Proses, özel bir katalizör formülasyonu (kobalt-molibden) ile, kobaltın sinterlenmesinin önlenmesine ve

istenmeyen karbon türlerinin oluşumunun engellenmesine dayanır. Bu yöntemde en önemli parametre boş kolon hızıdır. CO dönüşümünün düşük değerlerde tutulabilmesi için, boş kolon hızı olabildiğince yüksek tutulmalıdır. Prosesin en büyük avantajı akışkan yatak reaktörde gerçekleştirilmesidir. Böylece işletim durdurulmadan katı parçacıklar reaktöre sürekli beslenebilir (Reijenga 2003).



Şekil 2.13 CoMoCat sisteminin şematik gösterimi (Reijenga 2003)

HiPco (Yükek Basınç karbonmonoksit – High Pressure carbonmonoxide) yönteminde karbon kaynağı olarak karbon monoksit ve katalizör olarak $\text{Fe}(\text{CO})_5$ kullanılarak sürekli akış gaz fazında TDNT üretimi yapılmaktadır. Şekil 2.14’de HiPco sistemi gösterilmiştir. Proses 30–50 atm basınçta ve 900–1100°C sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir. Sistemde CO kullanılmasının sebebi, molekülün kararlılığından dolayı parçalandığında istenmeyen karbonlu malzemelerin (amorf karbon, fullerenler vb.) oluşmamasıdır. Ancak yine CO’in çok kararlı olması, parçalanması için yüksek basınç gerektirmektedir (Reijenga 2003).

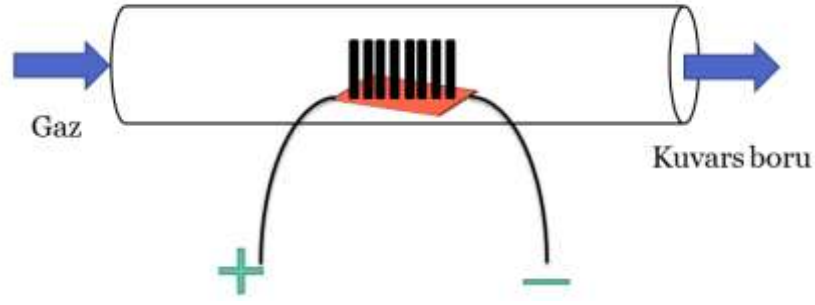


Şekil 2.14 HiPco sisteminin şematik gösterimi (Reijenga 2003)

2.5.3.2 Soğuk duvar CVD sistemi

Sıcak duvar CVD yönteminde en büyük sorun KNT yanında kayda değer miktarda safsızlıkların oluşmasıdır. Bu sorunun önüne geçilebilmesi için soğuk duvar CVD yöntemi etkin bir çözümdür.

Soğuk duvar CVD yönteminde; sıcak duvar sisteminde bulunan fırın yer almamaktadır. Bu nedenle reaktörün tamamı sıcak bölge değildir ve reaktör çeperlerinde karbon kaynağı gazın parçalanması önlenmektedir. Bu sistemde; üzeri metal katalizörle kaplanmış olan taban malzeme bir güç kaynağı yardımıyla ısıtılarak gönderilen karbon kaynağı gazın sadece taban malzeme üzerinde parçalanarak burada KNT'lerin oluşumu sağlanmaktadır. Sadece taban malzeme ısıtıldığından bu yöntem daha ekonomiktir ve reaksiyon ortamı kapalı bir fırın içerisinde olmadığından optik görüntülemeye uygun bir yöntemdir. Şekil 2.15'te soğuk duvar CVD yöntemi şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.15 Soğuk duvar kimyasal buhar biriktirme sisteminin şematik gösterimi

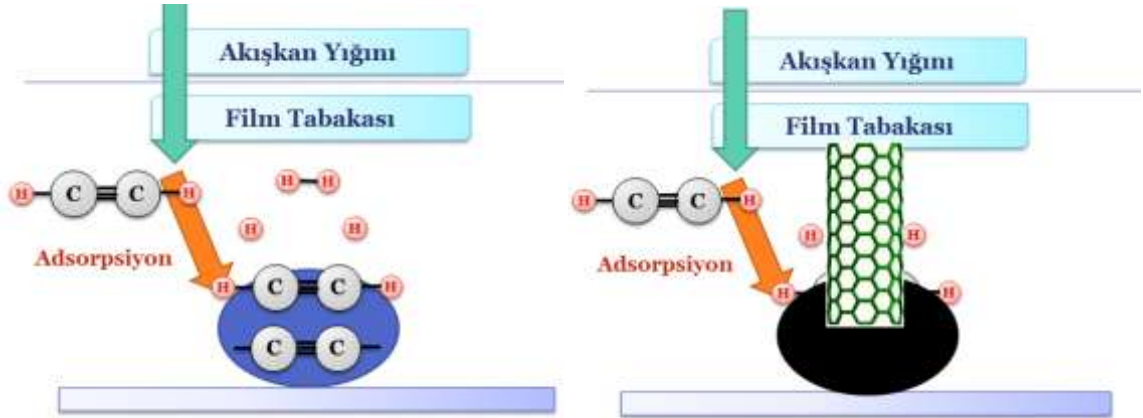
2.6 Karbon Nanotüp Oluşum Mekanizması

Günümüzde KNT oluşum mekanizması henüz belirlenebilmiş değildir. En genel hatlarıyla belirlenen büyüme mekanizmasında; hidrokarbon buharı sıcak metal katalizör nanotancikleri ile etkileşerek öncelikle hidrojen ve karbon olarak ayrışır, hidrojen uzaklaşır ve karbon metal tanecikleri içinde çözünür. Metal tanecik karbonca doymuş hale geldiğinde çözünen karbonlar silindirik bir yapı halinde kristalleşerek KNT'ler oluşur. Hidrokarbonun metalle etkileştiği bölgede hidrokarbonun parçalanmasıyla ısı açığa çıkar ve karbon kristalleşirken bu bölgeden ısı alır. Bu sıcaklık gradyeni metal taneciklerinin aktif kalmasını sağlar (Kumar ve Ando 2010).

Bu mekanizma akışkan-katı/katalitik tepkime mekanizmasına oldukça benzemekle birlikte, ayırt edici basamaklar mevcuttur. Bir akışkan-katı/katalitik tepkimede, girdi öncelikle akışkan yığınının film tabakasına (fazlar-arası yayınma) daha sonra katının dış yüzeyinden gözenek içine (faz-içi yayınma) difüzlenir. Burada aktif konuma adsorplanmakta ve yüzey tepkimesi gerçekleşir. Yüzey tepkimesinin ardından ürünlerin desorpsiyonu, fazlar-içi ve faz-arası yayınması gerçekleşir.

KNT oluşum mekanizması önerisi VSS (vapor-solid-solid) modeli temel alır. Bu modele göre; karbon kaynağı gaz akışkan yığınının ve film tabakasından yayılır ve daha sonra taban malzeme yüzeyinde kaplı olan katalizör taneciklerine adsorplanır. Yüksek sıcaklığın etkisi ile tutunan gaz molekülü parçalanır ve bu molekülün

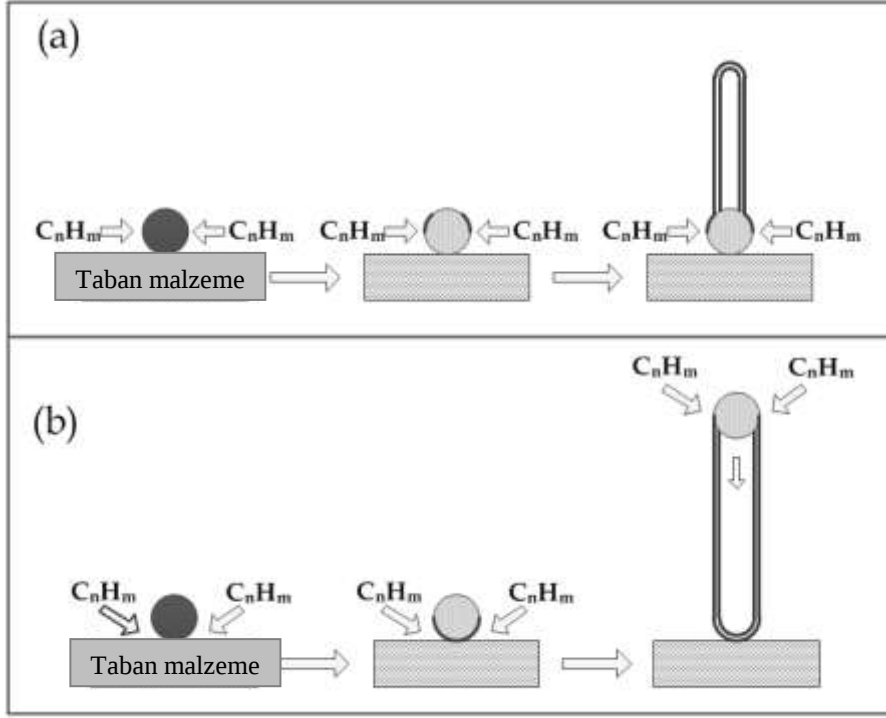
parçalanması ile açığa çıkan hidrojen atomları desorplanır. Gaz molekülünün parçalanmasıyla oluşan atomik karbonlar ise katalizör taneciği içinde çözünür ve bir süre sonra katalizör doygunluğa ulaşır. Katalizör taneciği karbonca doygunluğa ulaştığında katalizör yüzeyinden karbon nanotüp büyümesi gerçekleşir (Nessim 2010). Şekil 2.16’da oluşum mekanizması verilmiştir.



Şekil 2.16 KNT oluşum mekanizmasının şematik gösterimi

KNT büyüme mekanizması genel olarak iki modelle açıklanmaktadır. Katalizörün taban malzeme ile etkileşimi zayıf ise, hidrokarbon metal tabakasının üst yüzeyinde ayrışır ve karbon, metal taneciğinin içine difüzenir. KNT taban malzeme üzerinden metal katalizör taneciğinin koparak yukarıya doğru büyür. Bu mekanizma metal taneciğinin üst yüzeyi doygunluğa ulaşana kadar devam eder ve KNT büyümesi metal yüzeyinin aşırı miktarda karbon ile kaplanıp katalitik aktivitenin sona ermesiyle durur. Bu model uç büyüme (tip-growth) modelidir.

Diğer modelde ise katalizör ile taban malzeme arasındaki etkileşim güçlüdür. Başlangıçta hidrokarbonun sıcaklık etkisiyle parçalanması ve oluşan karbonun metal taneciğine difüzyonu uç büyüme modeli ile aynıdır. Fakat KNT oluşurken metal taneciğini taban malzeme yüzeyinden koparamaz ve metal taneciğinin üst kısmından KNT oluşmaya başlar. Bu model ise taban büyümedir (base-growth) (Kumar ve Ando 2010). Bu modellere ait şematik gösterimler şekil 2.17’de verilmiştir.



Şekil 2.17 Karbon nanotüplerin büyüme modelleri (www.intechopen.com, 2014)

a. taban büyüme modeli, b. uç büyüme modeli

Kabul edilen VSS model her ne kadar KNT oluşum basamaklarını açıklamaya çalışsa da birçok soruyu cevapsız bırakmaktadır. Örneğin, katalizörde karbon çözünmesinin sürekli gerçekleşip gerçekleşmediği bilinmemektedir. Katalizörün aşırı doygunluğa ulaşmasından sonra karbon atomlarının yüzeyde şekillenerek KNT oluşturmalarının da mümkün olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca KNT büyümesinin nasıl sonlandığı henüz aydınlatılamamıştır.

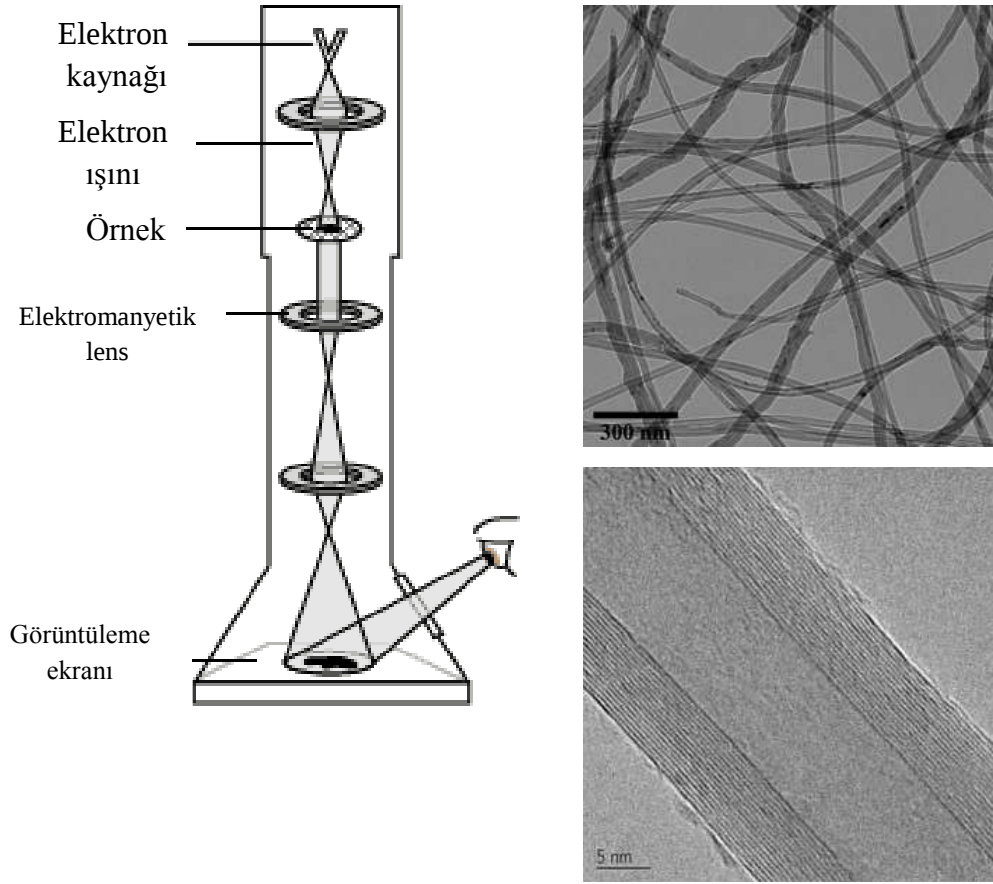
2.7 KNT'lerin Karakterizasyonu

KNT'lerin morfoloji ve yapılarının karakterizasyonu için birçok yöntem kullanılmaktadır. Fakat sadece bir kaçıyla ayrıntılı olarak yapısal görüntüleme yapılabilmektedir. Bu yöntemler taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve X-ray fotolektron spektroskopisidir. Kullanılan diğer yöntemler nötron ve X-ray difraksiyonu, infrared ve Raman spektroskopisidir. Bu bölümde yapılan çalışma gerçekleştirilirken kullanılan karakterizasyon yöntemleri anlatılacaktır.

2.7.1 TEM

Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) tek duvarlı ve çok duvarlı nanotüplerin çaplarını, duvar sayılarını ve duvarlar arasındaki uzaklığı belirlemede kullanılan en güçlü karakterizasyon yöntemidir. TEM'de katı örnek (kalınlık ≤ 200 nm) vakum altında iyi odaklanmış monoenerjistik elektron ışını ile bombardıman edilmektedir. Işın katı malzeme içinden geçecek güçtedir ve sistemde bulunan elektromanyetik lensler aktarılan elektron sinyalini büyötmektedir. Kırınımaya uğrayan elektronlar katı örneğin kırınım yapısının altında bir yapıda gözlenir ve bu bilgi örnek maddenin atomik yapısının belirlenmesinde kullanılır (Shanov vd. 2006)

Örneğin kontrasta sahip olduğu küçük bölgelerde aktarılan elektronlar görüntüleri oluştururlar. Aktarılan elektronların görüntülerinin analizi atomik yapı ve yapıdaki bozukluklar hakkında bilgi sağlar. TEM'in şematik gösterimi ve KNTlerin TEM görüntüsü şekil 2.18'de verilmiştir.



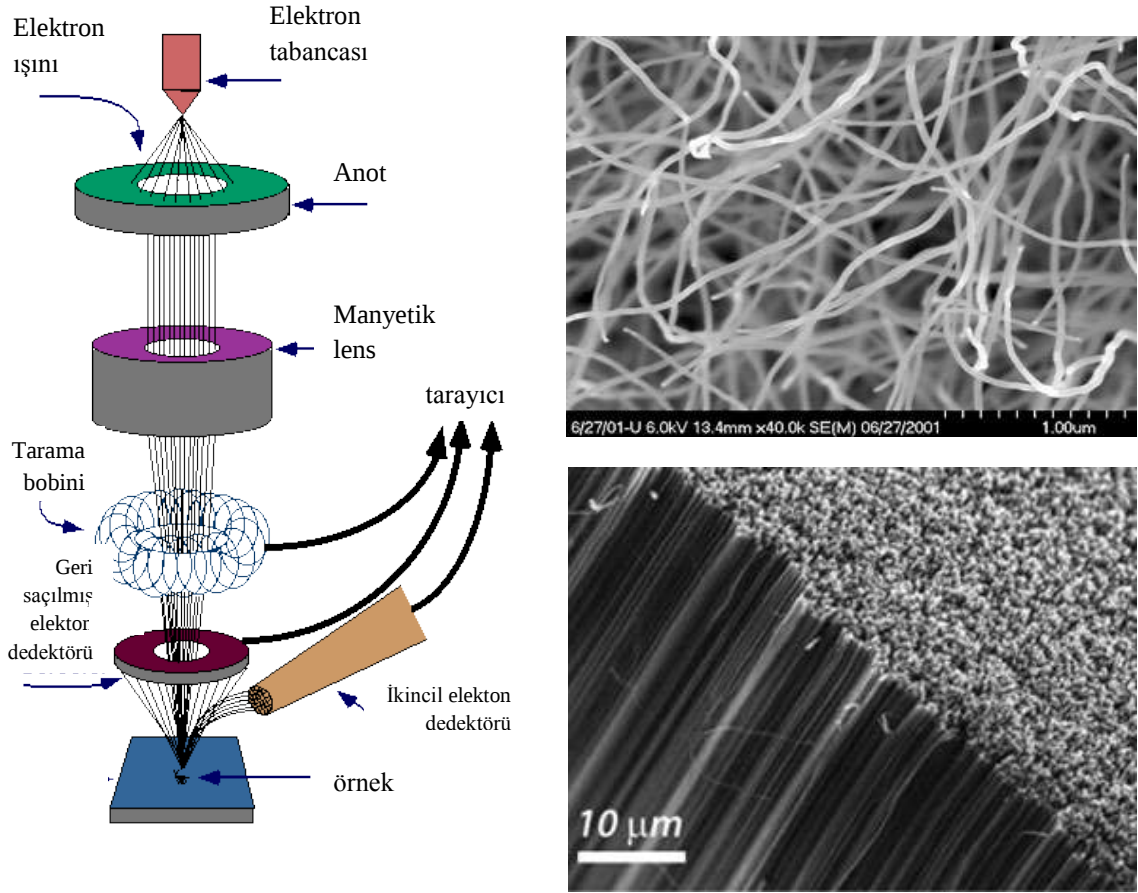
Şekil 2.18 TEM'in şematik gösterimi ve KNTlerin TEM görüntüleri (www.nobelprize.org, 2014, spinoff.nasa.gov, 2014)

2.7.2 SEM

KNT'lerin morfolojisi, boyutları ve yönelmelerini yüksek çözünürlükle taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelemek mümkündür. Örnek yüksek enerjili elektron ışını ile vakum altında taranarak görüntülenir. Elektronlar örneğin sinyal üretecek atomları ile etkileşerek yüzeyin yapısı, bileşimi, morfolojisi ve kristallografisi ile ilgili bilgi edinmeyi sağlar. SEM'in şematik görüntüsü ve KNT'lerin SEM görüntülerine bir örnek şekil 2.19'da verilmiştir.

Yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında

bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır (en.wikipedia.org, 2014).



Şekil 2.19 SEM'in şematik gösterimi ve KNTlerin SEM görüntüleri (www.purdue.edu, 2014, cs.lbl.gov, 2014)

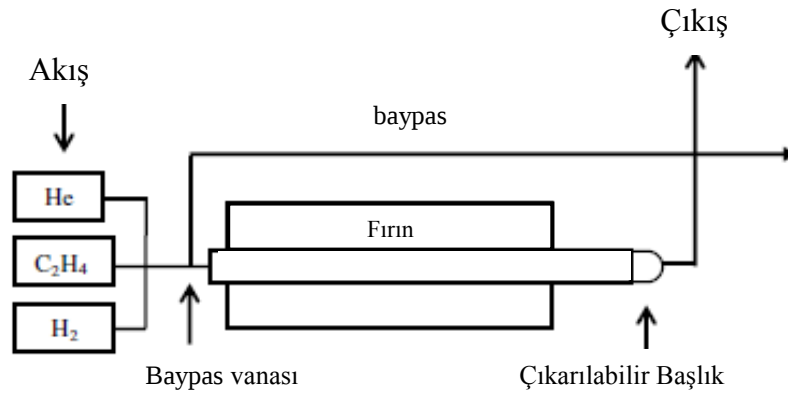
2.8 Kaynak Araştırması

KNT oluşum mekanizması ile ilgili olarak literatürde çok farklı görüşler ileri sürülmekte ve üretimin mekanistik açıdan nasıl gerçekleştiği, üretim hızını hangi parametrelerin hangi şartlarda nasıl kısıtladığı hakkında çok çelişkili araştırma sonuçları bulunmaktadır. KNT üretim mekanizması ve üretim hızına yönelik olarak 1991'den günümüze kadar olan tüm çalışmalar çok geniş kapsamlı anahtar kelimeler ile taranmış

ve tepkime hız kısıtlayıcı basamağı ile aktivasyon enerjisi hakkında sonuç bildiren önemli çalışmaların büyük bir çoğunluğu aşağıda verilmiştir.

Bu konu üzerinde yapılan hemen hemen tüm çalışmaların sıcak duvar CVD yöntemi ile yapıldığı görülmüştür. Fakat sıcak duvar CVD yönteminde yapılan kinetik çalışmaların karbon nanotüp oluşum mekanizmasını aydınlatabilmesi için taban malzemenin reaktör içerisindeki konumunun ve nanotüp oluşumu sırasında taban malzeme yüzeyindeki gaz fazı derişim profilinin bilinmesi gerekmektedir. Henüz literatürde bu verileri veren bir çalışmaya rastlanmamıştır. Yapılan çalışmalarda benzer koşullar denense bile belirlenen aktivasyon enerjileri ve kısıtlayıcı basamak yorumları birbirinden çok farklı değerlerdir.

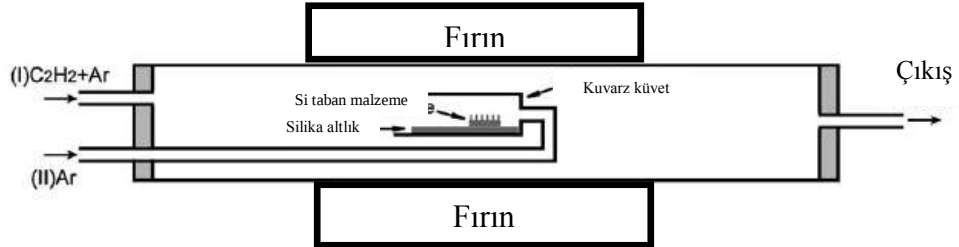
Literatür taraması verilmeden önce bu çalışmalarda kullanılan reaktör sistemleri, kullanılan veriler ve elde edilen sonuçlar birkaç çalışmadan örnekler verilerek ayrıntılı olarak incelenmiştir. Pirard vd. (2007)'de yaptıkları çalışmada şekil 2.20'de verilen genel bir sıcak duvar CVD sistemini kullanmışlardır. Bir fırın içerisine yerleştirilmiş reaktör ısıtılarak sıcak bölge oluşturulmakta ve çıkış gazının bileşimi analizlenerek reaksiyon hızları belirlenmektedir.



Şekil 2.20 Çalışmada kullanılan sıcak duvar CVD sistemi (Pirard vd. 2007)

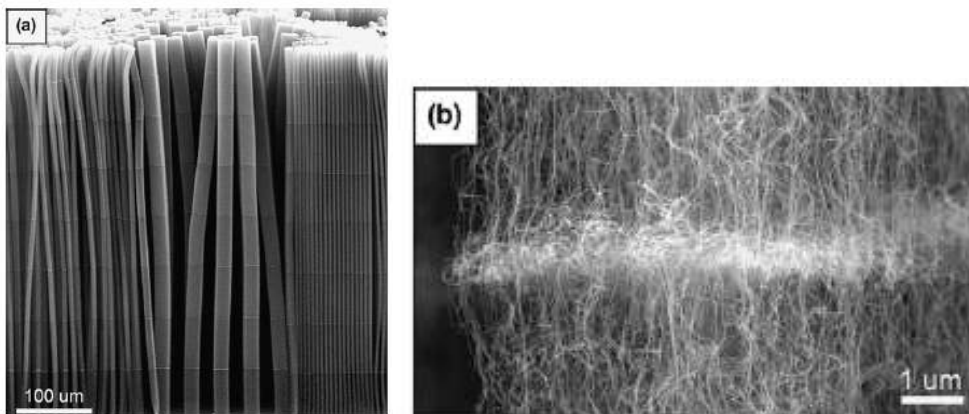
Liu vd. (2005) makalelerinde yine sıcak duvar CVD yöntemi ile kinetik çalışma yapabilmek için yeni bir sistem tasarlanmıştır. Bu sistem şekil 2.21'de verilmiştir. Bu sistemde de fırın içerisine yerleştirilmiş kuvars bir reaktör bulunmaktadır. Fakat bu

reaktör içersine bir kuvars küvet daha yerleştirilmiştir ve taban malzeme bu küvet üzerindedir. Reaktörün karbon kaynağı gaz, taşıyıcı gaz ve sadece taşıyıcı gaz girişi olmak üzere iki giriş bulunmaktadır.



Şekil 2.21 Çalışmada kullanılan sıcak duvar CVD sistemi (Liu vd. 2005)

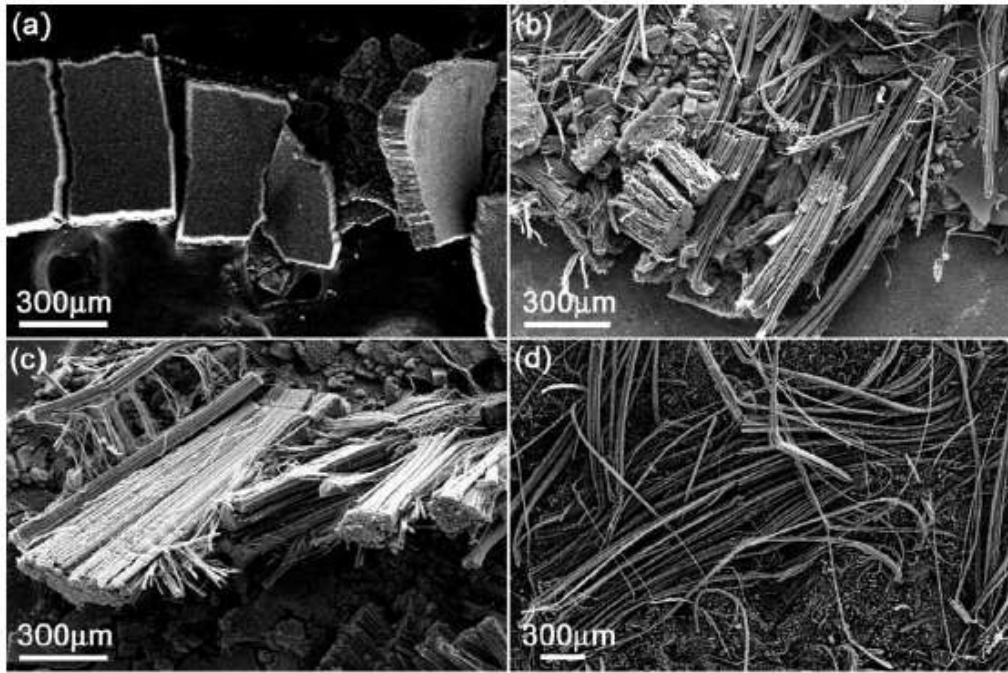
Çalışılmak istenen koşullarda reaksiyon tamamlandıktan sonra ortama karbon kaynağı beslemesi kesilerek sadece taşıyıcı gaz gönderilmiştir ve taban malzeme üzerindeki karbonlu gazlar süpürülmüştür. Böylece büyüme durdurulmuş ve şekil 2.22'deki SEM görüntüsünde görülen büyüme izleri oluşturulmuştur. Daha sonra deney yapılmak istenen diğer koşullar ayarlanarak tekrar karbon kaynağı gönderilmeye başlanmıştır. Böylece tek bir taban malzeme üzerinde farklı koşullarda bir çok deney yapılabilen bir sistem geliştirilmiştir.



Şekil 2.22 Çalışmada üretilen KNT'lerin SEM görüntüleri (Liu vd. 2005)

a. SEM görüntülerinde görülen büyüme izleri, b. Büyüme izlerinin daha yakından görünüşü

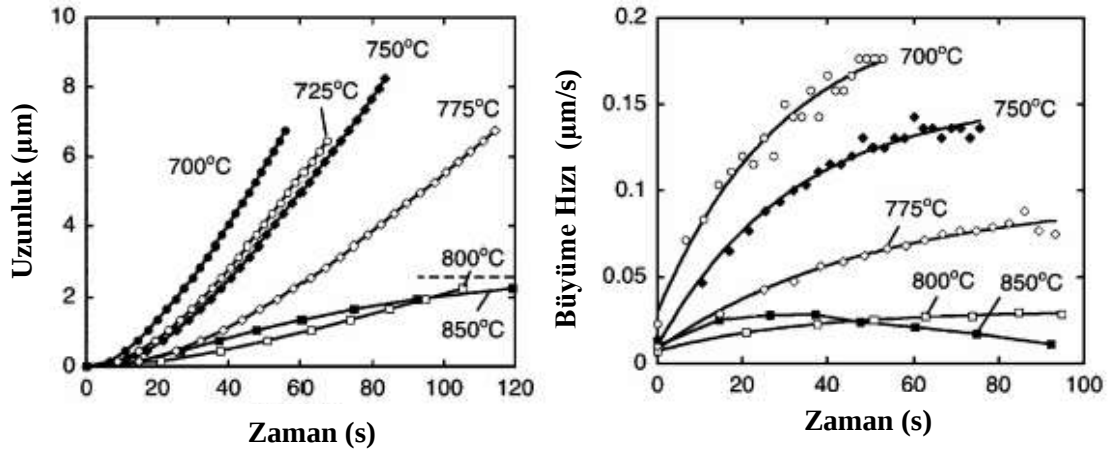
Ayrıca literatürde yapılan çalışmalarda üretilen karbon nanotüp ormanlarının SEM ile çekilen görüntülerine de yer verilmektedir. Lee vd. (2003), hizalanmış nanotüpleri ferrosen ve asetilenin 700-1000°C’de pirolizi ile üretmişlerdir. Yapılan deneylerde sıcaklık arttıkça büyüme hızının 60 kat arttığını, 1000°C’de büyümenin 3 mm’ye ulaştığını ve çizdikleri Arrhenius grafiğinden aktivasyon enerjisini karbonun yığın γ -Fe içine difüzyon enerjisine yakın bir değer olan 35 ± 3 kcal/mol olarak gözlemlemişlerdir (Şekil 2.23).



Şekil 2.23 Yapılan deneyler sonucunda elde edilen SEM görüntüleri (Lee vd. 2003)

Literatürdeki çalışmalara bakıldığında kinetik çalışma yapan tüm araştırmacılar kinetik hesaplamaları yapabilmek için benzer veriler elde etmektedirler. Bu verilerden en önemlisi çeşitli yöntemlerle zamana karşı ölçtükleri karbon nanotüp uzunluklarıdır. Bu uzunluk verilerinden yararlanarak karbon nanotüp büyüme hızları hesaplanmaktadır ve büyüme hızlarından yararlanarak aktivasyon enerjisi, reaksiyon mertebesi ve kısıtlayıcı basamak hakkında bilgi edinilmektedir.

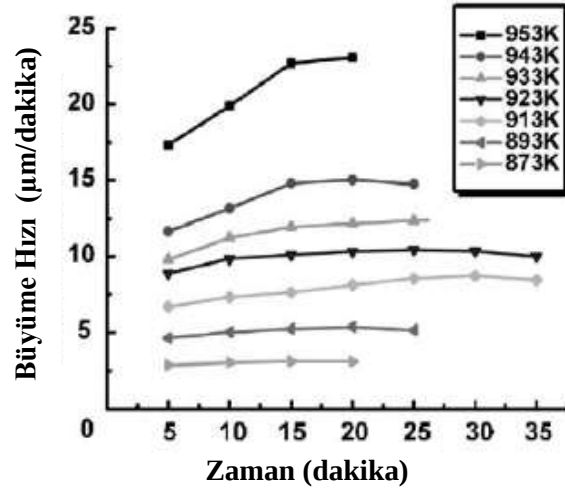
Puretzky vd. (2005) makalelerinde, sıcak duvar CVD yöntemiyle 700-850°C’de ürettikleri karbon nanotüplerin zamana karşı boy uzunlukları verilerini ‘Time-resolved Reflectivity’ adını verdikleri bir ölçüm tekniği ile ölçmüşlerdir. Elde ettikleri bu verileri şekil 2.24.a’daki gibi ve bu verilerle hesaplanan büyüme hızları da şekil 2.24.b’deki gibi grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 2.24 Elde edilen veriler ile çizilen grafikler (Puretzky vd. 2005)

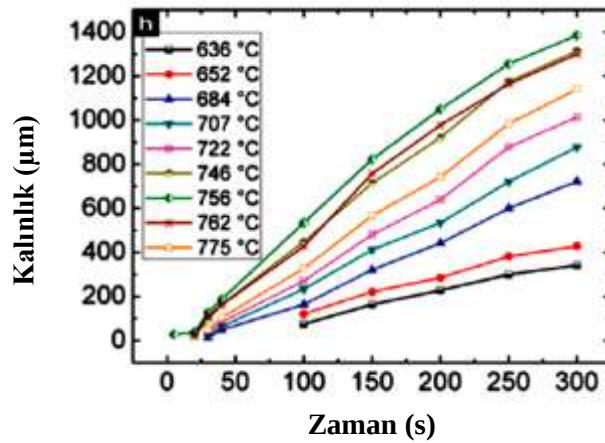
a. Zamana karşı uzunluk grafiği, b. Bu veriler yardımıyla çizilen zamana karşı büyüme hızı grafiği

Liu vd. (2005) yaptıkları çalışmada, farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucunda SEM görüntülerinden elde edilen uzunluk verilerinden yararlanarak hesapladıkları büyüme hızlarını grafiğe geçirmişlerdir. Şekil 2.25’te verilen bu grafikten en yüksek sıcaklıkta yapılan deneyde en yüksek hıza ulaşıldığı görülmektedir.



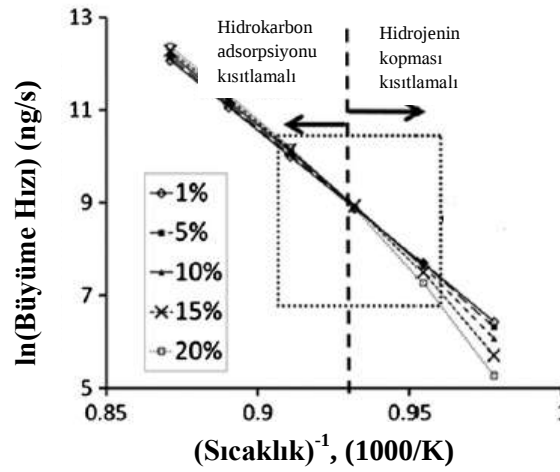
Şekil 2.25 Zamana karşı büyüme hızı verileri (Liu vd. 2005)

Wirth vd. (2009) makalelerinde, 10 – 5 – 14 mbar basınç ve 560 – 800°C sıcaklık aralığında soğuk duvar CVD deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Karbon kaynağı olarak asetilen kullanmışlardır. Deney süresi boyunca farklı sıcaklıklarda elde edilen KNT film kalınlıkları şekil 2.26’da verilmiştir. Tüm sıcaklıklarda deney süresi boyunca KNT film kalınlıklarının yaklaşık doğrusal bir şekilde arttığı görülmektedir. En yüksek KNT filmleri 756 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. Bu sıcaklığın üzerine çıkıldığında ise KNT film yüksekliği azalmaktadır.



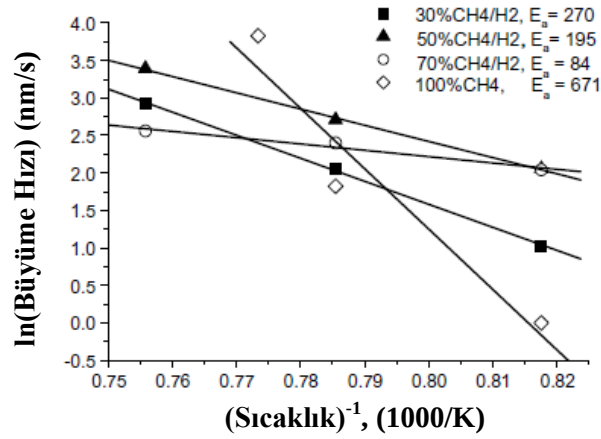
Şekil 2.26 Zamana karşı kalınlık verileri (Wirth vd. 2009)

Lombardo vd. (2011) makalelerinde, karbon nanotüp oluşumunu bir matematik model ile açıklamaya çalışmışlardır. Bu modele göre giriş akımındaki farklı karbon kaynağı metan derişimlerinde büyüme hızları hesaplanmıştır. Sıcaklığın tersine karşı elde edilen bu büyüme hızlarının doğal logaritması grafiğe geçirilerek ‘Arrhenius Grafiği’ elde edilmiştir. Bu grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi belirlenmiştir. Şekil 2.27’de bu çalışmada verilen Arrhenius grafiği verilmiştir. Bu grafiğe göre düşük sıcaklıklarda yüzey tepkimesi kontrollü, yüksek sıcaklıklarda ise hidrokarbonların adsorpsiyonu kısıtlamalıdır.



Şekil 2.27 Hesaplanan büyüme hızları yardımıyla oluşturulan Arrhenius grafiği (Lombardo vd. 2011)

Krestinin vd. (2008) makalelerinde, besleme akımındaki farklı karbon kaynağı derişimlerinde yaptıkları çalışma sonucu ortamda metan derişimi arttıkça aktivasyon enerjisinin azaldığını ve ortamda sadece metan bulunduğunda aktivasyon enerjisinin 671 kJ/mol’e yükseldiğini görmüşlerdir. Bu durum; ortamdaki metan derişimi arttıkça metanın piroliz ürünlerinin arttığından KNT oluşumunun hızlanması ile açıklanmıştır. Şekil 2.28’de bu çalışmadaki Arrhenius grafiği görülmektedir.



Şekil 2.28 Hesaplanan büyüme hızları yardımıyla oluşturulan Arrhenius grafiği (Krestinin vd. 2008)

Yoon ve Baik (2001) sabit sıcaklık ve sabit tepkime süresinde gerçekleştirdikleri nanofiber üretim çalışmalarında, karbon kaynağının katalizör üzerinde ayrışması, ayrıışan karbonun katalizör içine difüzyonu ve metalin doygunluğa erişmesi şeklinde önerdikleri üretim mekanizması açısından en önemli parametrenin beslemedeki asetilen ve hidrojen derişimleri olduğunu belirtmişlerdir.

Perez-Cabero vd. (2004) Fe destekli katalizör üzerinde yürüttükleri KNT üretim çalışmalarında besleme karışımındaki asetilen:hidrojen oranının 1:1 olması durumunda en yüksek verime ulaştıklarını belirtmişler, hidrojen derişimi düşük olduğu zaman katalizörün aktifliğini sağladığını, yüksek olduğunda ise asetilen ile tepkimeye girerek KNT üretim hızını düşürdüğünü göstermişlerdir ve önerdikleri mekanizma doğrultusunda çeşitli adımlar için aktivasyon enerjilerini hesaplayarak KNT üretiminin iki ayrı difüzyon parametresinin fonksiyonu olduğunu belirtmişlerdir.

Rakov vd. (2004) metan-argon ve metan-hidrojen beslemeleri ile KNT üretmişler, argon ortamındaki reaksiyon mertebesinin 1 civarında olmasına karşılık bu değerin hidrojen ortamında 0.5'e düştüğünü göstermişler ayrıca hesapladıkları 73 kJ/mol aktivasyon enerjisinin reaksiyon devam ettikçe bir miktar düştüğünü belirtmişlerdir.

Yu vd. (2005) farklı parçacık boyutlarındaki Fe katalizörlerle gerçekleştirdikleri KNT üretim çalışmalarında besleme olarak CO - H₂ karışımı kullanmışlar, zamana karşı KNT büyüme hızlarını ölçmüşler ve maksimum hız için optimum bir katalizör çapı olduğunu, ayrıca büyüme hızının zamanla doğrusal olarak değiştiğini göstermişlerdir.

Liu vd. (2005) besleme karışımındaki asetilen kısmi basıncını ve tepkime sıcaklığını değiştirerek KNT büyüme hızını ölçmüşler ve KNT üretimindeki kısıtlayıcı basamağın karbon atomlarının katalizör içinde çözünmesi olamayacağını göstererek hesapladıkları 159 kJ/mol seviyesindeki aktivasyon enerjisine göre asetilenin katalizör üzerindeki parçalanma tepkimesinin kısıtlayıcı basamak olduğunu belirtmişlerdir.

Maruyama vd. (2005) reaksiyon ortamına H₂ beslenmeden de dikey yönelmiş KNT'lerin üretilbildiğini ve üretim hızının zamanla doğrusal olarak değişmemesinin katalizör deaktivasyonundan kaynaklanabileceğini göstermişlerdir.

Puretzky vd. (2005) çok tabakalı metal katalizörler kullanarak asetilen kısmi basıncının dikey yönelimli KNT ormanlarının büyüme hızlarına etkisini incelemişler ve optimum bir asetilen oranı olduğunu, bu değerin altında ve üstünde KNT üretiminin yavaşladığını göstererek asetilenin katalizör yüzeyine adsorpsiyon, yüzey tepkimesi ile parçalanma, yüzeyde ince bir tabakanın oluşması, karbon atomlarının bu tabakadan difüzyonu ve KNT olarak çökmesi şeklinde bir mekanizma önermişlerdir.

Zhao vd. (2006) KNT üretimi için karbon kaynağı olarak metan ve katalizör olarak Ni-Cu-Al tozu kullanılmışlar ve farklı taşıyıcı gazlar altındaki üretim hızını incelemişlerdir. KNT üretim hızının zamanla değişimini elde ettikleri çalışmalarına göre piroliz ürünlerinin katalizör yüzeyine adsorplanması, C-C bağının oluşması, nanotüp uçlarının kapanması ve tüm nanotüplerin kapanmasıyla büyümenin durması şeklinde dört basamaklı bir mekanizma önermişlerdir.

Ago vd. (2006) metanın CVD ortamında parçalanması ile metal destekli MgO katalizörü üzerinde KNT üretimini gerçekleştirmişler ve reaktör çıkışındaki metan

derişimini ölçmüşlerdir. Fe/MgO katalizörü ile oldukça yüksek bir dönüşüm elde edildiğini (% 38), Mo eklendiğinde ise katalizörün deaktivasyonunun geciktiği ve metan dönüşümün % 48'e yükseldiğini gözlemişlerdir. Ayrıca CVD ortamına uygun miktarda su buharı ilavesinin katalizör ömrünü uzattığını ve karbon nanotüp üretim verimini % 35 artırdığını göstermişlerdir.

Ni vd. (2006) ise metanın iki farklı katalizör üzerinde ayrışması ile KNT üretimini araştırmışlar, her iki katalizörde de büyüme hızının metanın kısmi basıncı ile orantılı olduğunu ve yüzey reaksiyonunun hız kısıtlayıcı basamak olduğunu göstermişlerdir.

Pirard vd. (2007) etilen beslemesi ile KNT üretimini gerçekleştirdikleri CVD reaktörünün çıkışındaki gaz fazı bileşenlerini analizlemişler ve etilenin, karbon ve hidrojene ayrışması tepkimesi ile oluşan hidrojen derişimlerini belirleyerek hidrojen üretim hızı ile KNT üretim hızı arasında bir korelasyon kurmuşlardır. KNT oluşumu için hesapladıkları 130 kJ/mol değerindeki aktivasyon enerjisinin etilenden ilk kopan hidrojene ait olduğunu dolayısıyla KNT üretim hızının katalizör yüzeyindeki parçalanma tepkimesinin hızı ile kısıtlandığını öne sürmüşlerdir.

Zhu vd. (2007) çalışmalarında, KNT büyümesini in-situ görüntüleyebilmek amacıyla kinetik kontrollü rejimde dikey hizalanmış çubuklar şekli seçimli aşındırma KNT'ler üretilmiştir. Bu çubuklar su destekli seçimli aşındırma ve etilen kullanılarak CVD yöntemi ile üretilmiştir. KNT üretimine karbon kaynağı akış hızı, sıcaklık ve basınç etkilerini çalışmışlar üretim hızının 1. mertebeden reaksiyonla ifade edilebileceğini ve aktivasyon enerjisinin 201.2 kJ/mol olduğunu göstermişlerdir.

Khedr vd. (2008) karbon kaynağı olarak asetilen kullanılarak farklı parçacık büyüklüğüne sahip alümina destekli Fe₂O₃ katalizörü üzerinde gerçekleştirdikleri çalışmalarında katalizör boyutunun KNT üretim kinetiği açısından önemli bir parametre olduğunu, parçacık çapına bağlı olarak farklı hızlarda üretim yapıldığını ve maksimum hız için optimum bir boyutun varlığını göstermişlerdir.

Einarsson vd. (2008) KNT üretiminde karbon kaynağı olarak etanol kullanmış ve büyüme hızının etanolün kısmi basıncı ile doğrusal değişim gösterdiğini, dolayısıyla 1. mertebe kinetiğine uygun olduğunu göstermişlerdir. Uyguladıkları deney şartlarında karbon nanotüplerin dipten büyüme mekanizmasına uyduklarını ve hesapladıkları 145 kJ/mol seviyesindeki aktivasyon enerjisinin etanolün katalizör yüzeyindeki aktif konumlara ulaşmasının hız kısıtlayıcı basamak olduğuna işaret ettiğini belirtmişlerdir.

Wu vd. (2008) taban malzeme olarak mikro kanallara sahip soda-kireç camı kullanılmışlar ve KNT boyunun mikro kanallı taban malzemede $t^{0.5}$ ile, düz cam taban malzemede ise $t^{1.5}$ ile orantılı olduğunu göstermişlerdir. Mikro kanalların uç kısımlarının difüzyon sınır tabakası oluşturduğunu ve büyüme mekanizmasının difüzyon kontrollü olduğunu belirtmişlerdir.

Hong vd. (2009) dikey yönlenmiş KNT üretimi gerçekleştirdikleri çalışmalarında dipten büyüme mekanizmasının etkin olduğunu göstermişler ayrıca KNT ormanı yüksekliğini zamanın fonksiyonu olarak çizdiklerinde doğrusal olmayan bir davranış gözlemişlerdir. Bu davranışın, karbon kaynağının KNT ormanının altında kalmış olan katalizöre difüzenmesinin zamanla zorlaşmasından ve katalizörün üstel olarak deaktive olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Wirth vd. (2009) asetilen kullanarak ürettikleri dikey yönlenmiş KNT ormanlarının büyüme hızına sıcaklık ve basıncın etkisini incelemişlerdir. Karbon kaynağının gaz yığınının difüzyonu ve kütle aktarımı, katalizör üzerinde ayrışma tepkimeleri ve katalizör içine difüzyon şeklinde önerdikleri üretim mekanizmasına göre tepkime hızının asetilen kısmi basıncının 0.6 kuvveti ile orantılı olduğunu ve aktivasyon enerjisinin 95 kJ/mol değerinden düşük olduğunu göstermişler ve bu sonuca göre katalizör içinde karbon difüzyonunun hız kısıtlayıcı basamak olması gerektiğini belirtmişlerdir.

Alexiadis ve Verykios (2009) etilenin besleme akımındaki derişiminin artmasıyla çöken karbon miktarının arttığını ve sıcaklık arttıkça da metal parçacıklarına difüzenen karbon

miktarı ile etilenin ayrışmasının arttığını gözlemişlerdir ve Arrhenius grafiği yardımı ile hesapladıkları aktivasyon enerjisinin 23 kJ/mol olduğunu göstermişlerdir. Hesapladıkları aktivasyon enerjisinin literatürdeki değerlere göre çok küçük olduğunu ve kendi şartlarındaki üretimin difüzyon kontrollü olması gerektiğini belirtmişlerdir.

Vinten vd. (2009) KNT üretimi için krtitik bir sıcaklığın olduğunu bu sıcaklığın altında ve üstünde farklı mekanizmaların etken olduğunu göstermişlerdir. Arrhenius grafikleri yardımı ile aktivasyon enerjileri kritik sıcaklığın altı için 96 kJ/mol kritik sıcaklığın üstü için ise 230 kJ/mol olarak rapor etmişlerdir.

Hsieh vd. (2009) KNT üretimini Fe ve Ni destekli Al_2O_3 katalizörü kullanarak akışkan yatak reaktörde gerçekleştirmişler, sabit yataklı reaktörlere göre daha yüksek verimlere ulaşılabilğini ve aktivasyon enerjilerinin Fe katalizörü için 25.6 kJ/mol, Ni için ise 65.6 kJ/mol olarak bildirmişlerdir.

Latorre vd. (2010) KNT üretimi için metanın ayrışması, metal yüzeyin karbürasyonu, karbon difüzyonu, karbon nanotüp çekirdeklenmesi ve büyümesi şeklinde bir mekanizma önermişler ve elde ettikleri aktivasyon enerjisinin düşük sıcaklıklarda 13.5 kJ/mol olmasına karşılık yüksek sıcaklıklarda 32.1 kJ/mol değerine yükselmesinin yüzey migrasyonunun hız kısıtlayıcı basamak olabileceğini gösterdiğini belirtmişlerdir.

Lebedeva vd. (2011) KNT üretim çalışmalarında hidrojenin gaz fazdaki piroliz ürünleri ile veddiği tepkimelerin katalizör tarafından ihtiyaç duyulan karbon miktarını değiştirdiğini ve KNT sentezinde farklı rejimlerin söz konusu olduğunu göstermişlerdir. KNT üretiminin düşük basınç ve yüksek sıcaklıkta adsorpsiyon kontrollü, yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta difüzyon kontrollü, yüksek basınç ve düşük sıcaklıkta yüzey tepkimesi kontrollü ($E_A = 150 - 160$ kJ/mol) ve ayrıca desorpsiyon kontrollü ($E_A = 190 - 200$ kJ/mol) olarak farklı rejimlerde gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

Sıcak duvar CVD ile yapılan çalışmaların koşulları ve hesaplanan aktivasyon enerjileri özet olarak çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Literatürde sıcak duvar CVD yöntemi ile yapılan kinetik çalışmalar

	Sıcaklık, Karbon Kaynağı, Katalizör	Aktivasyon Enerjisi, kJ/mol	Kısıtlayıcı Basamak
Lee vd.,2003	700-1000°C Asetilen, Ferrosen	147	γ -Fe yığınının karbon difüzyonu
Liu vd.,2005	600-727°C Asetilen, Fe film	159±5	Asetilenin katalizör yüzeyinde heterojen parçalanması
Hseih vd.,2009	700-850°C Asetilen, Fe/Al ₂ O ₃ ve Ni/Al ₂ O ₃	25.6 (Fe katalizör) 65.6 (Ni katalizör)	-
Wirth vd.,2009	560-800°C Asetilen, Al ₂ O ₃ destekli Fe	91.67 (Sıcak duvar CVD) 88.76 (Soğuk duvar CVD)	Katalizöre karbon difüzyonu
Zhu vd.,2006	700°C Etilen, Fe/Al ₂ O ₃	201.2	Kinetik kontrollü
Pirard vd.,2007	600-650-700°C Etilen, Bimetalik Co-Fe	145	Adsorplanan etilenin parçalanması
Einarsson vd.,2008	750-825°C Etilen Co ve Mo asetat çözeltileri	145	Etilenin katalizör yüzeyine ulaşması
Alexiadis vd.,2009	500-800°C Etilen, Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	23	Yüksek sıcaklıklarda difüzyon kontrollü
Rakov vd.,2004	600-700°C Metan, Ni/La ₂ O ₃	73 (taze katalizör) 71(kullanılmış katalizör)	-

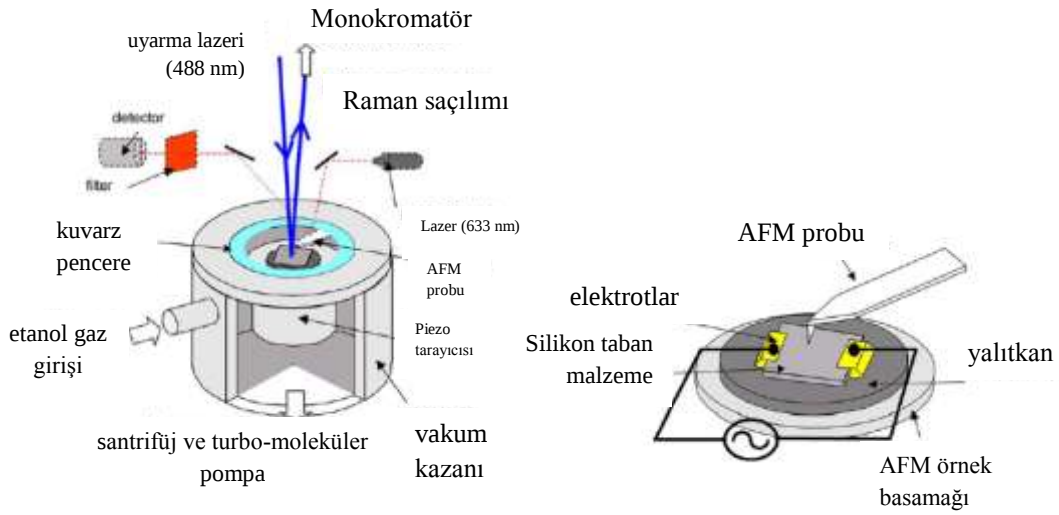
Çizelge 2.2 Literatürde sıcak duvar CVD yöntemi ile yapılan kinetik çalışmalar (devam)

	Sıcaklık, Karbon Kaynağı, Katalizör	Aktivasyon Enerjisi, kJ/mol	Kısıtlayıcı Basamak
Ni vd.,2006	500-800°C Metan, Mg/Co/MgO-, Co/MgO	150-163 (Mo/Co/ MgO katlizör) 96 (Co/MgO katalizör)	Metanın parçalanması kontrollü
Borghei vd.,2010	550-650°C Metan, Ni-Cu/MgO	50	Metan molekülünün ayırıştırıcı adsorpsiyonu
Abdullahi vd.,2012	550-650°C Metan, Ni-Al ₂ O ₃	37.1±3.5	Metanın adsorpsiyonu
Chen vd.,2007	1800-2600°C Toluen, Ferrosen	90	Karbonun yığından difüzyonu

Burada verilen tüm çalışmalar sıcak duvarlı CVD ile yapılmış olup oluşum mekanizmasının aydınlatılamadığı, yaptıkları kinetik çalışmaların sonuçları sadece kendi koşullarına ait olan ve benzer koşullar incelendiği halde birbirinde farklı sonuçlara ulaşan çalışmalardır. Örneğin; hesaplanan aktivasyon enerjileri 23-201.2 kJ/mol arasında değişmektedir.

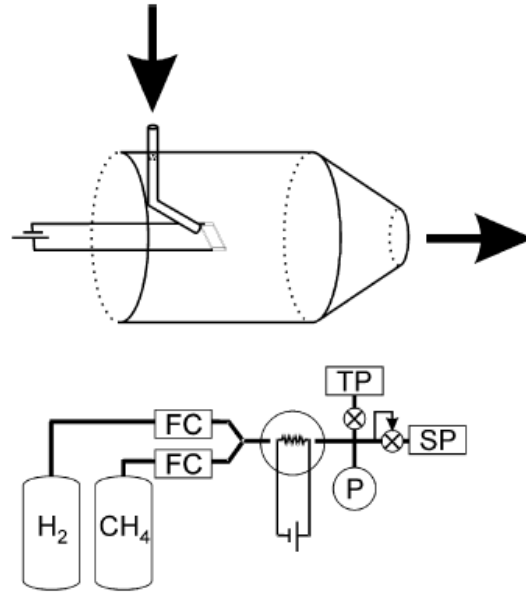
Oluşum mekanizmasının sıcak duvarlı CVD sistemi ile yapılan çalışmalarla açıklanabilmesi için taban malzemenin reaktör içinde bulunduğu konumdaki gaz fazı derişim profillerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle gaz fazı tepkimelerinin engellenebileceği bir sistem olan soğuk duvar CVD yöntemi kullanılmalıdır. Henüz literatürde bu sistemle ile kinetik bir çalışmaya rastlanmamıştır. Fakat literatürde soğuk duvar CVD ile yapılan çalışmalar bulunmaktadır.

Chiashi vd. (2004) yüksek saflıkta TDNT'lerin elektrikli bir fırın ya da sıcak bir plaka kullanılmadan üretimi gerçekleştirilmiştir. TDNT'ler; destek katısı olarak zeolit, katalizör olarak Fe/Co tanecikleri ve karbon kaynağı olarak alkol (etanol) kullanılarak üretilmiştir. Büyüme gerçekleştirilirken vakum haznesinde Raman spektroskopisi ile analiz yapabilmek için bir taramalı prob mikroskobu ve bir Raman dedektörü bulunmaktadır. Taban malzemenin sıcaklığı silikonun sinyalindeki değişim kontrol edilerek 850°C'de sabit tutulmaktadır. Şekil 2.29'da verilen deney sisteminde küçük bir vakum haznesi ve bu haznede bir ısıtıcı (Joule ısıtıcı) bulunmaktadır. Etanol sisteme oda sıcaklığında etanol girişinden gönderilmektedir.



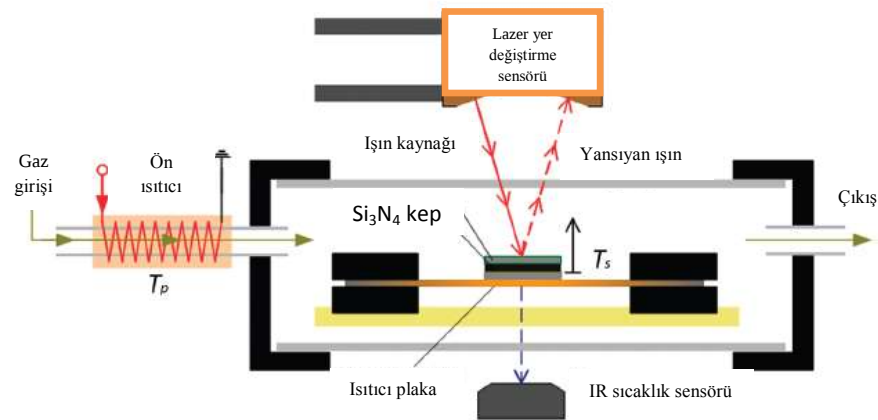
Şekil 2.29 Chiashi vd. (2004) çalışmasında kullanılan deney sistemi

Finnie vd. (2006) yaptıkları çalışmada Fe ince film katalizörü ve karbon kaynağı olarak metan kullanılarak KNT'ler üretilmiştir. Kendi tasarladıkları sistemde reaktör 7 cm çaplı (toplam hacim ~0.8L) bir pyrex silindirdir. Reaktörün içinde taban malzeme ısıtıcı bir plakanın üzerine yerleştirilir ve bu plaka kondüksiyonla ya da üzerinden direkt akım geçirilerek ısıtılmaktadır. Gaz beslemesi taban malzemenin 2 cm üzerine uzanan bir boru ile 60° açıyla taban malzemenin tam ortasına gönderilmektedir (Şekil 2.30). Elde ettikleri sonuçlara göre KNT oluşumu için bir kritik sıcaklık bölgesinin olduğunu öne sürmüşlerdir. Ayrıca KNT film kalınlığının düşük olduğu durumda da KNT büyüme hızının düşük olmasından dolayı, araştırmacılar KNT ormanından içeriye difüzyonun kısıtlayıcı basamak olmadığını düşünmüşlerdir.



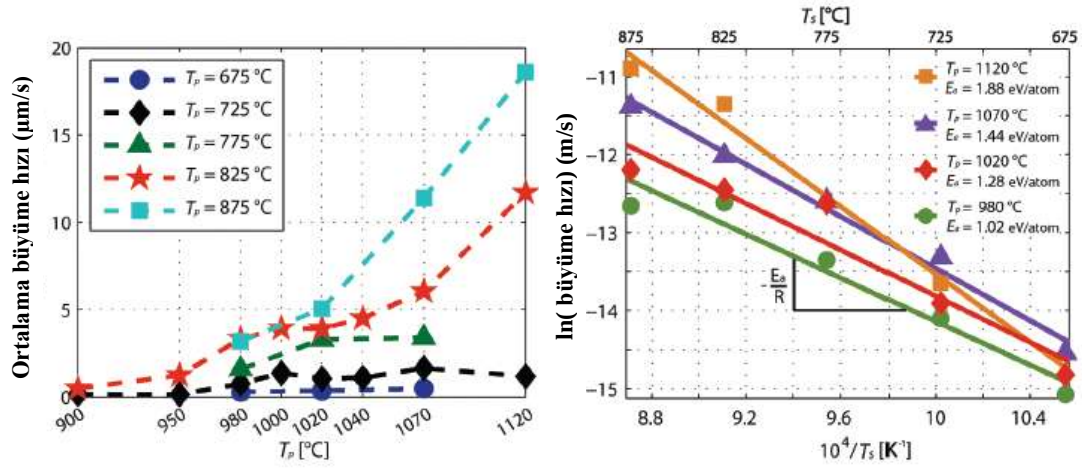
Şekil 2.30 Finnie vd. (2006) çalışmasında kullanılan deney sistemi

Meshot vd. (2009) makalelerinde, soğuk duvar CVD yöntemini kullanarak karbon nanotüp üretimini gerçekleştirmişlerdir. Kullandıkları deney sistemi şekil 2.31’de verilmiştir. Bu sistemde kuvars reaktör içinde bulunan ısıtıcı plaka üzerine katalizör ile kaplı taban malzeme yerleştirilir ve bir güç kaynağı yardımıyla ısıtılır. Ayrıca sistemde üretilen karbon nanotüplerin uzunluklarının ölçülebilmesi için ‘Lazer Yer Değiştirme Sensörü’ ve besleme akımının sisteme girmeden önce ısıtılmasını sağlamak için bir ön-ısıtıcı bulunmaktadır.



Şekil 2.31 Çalışmada kullanılan sıcak duvar CVD sistemi (Meshot vd. 2009)

Şekil 2.32.a'da yaptıkları uzunluk ölçümlerine dayanarak hesapladıkları büyüme hızlarını farklı taban malzeme sıcaklıklarında yaptıkları deneyler için çizilen grafik verilmiştir. Şekil 2.32.b'de ise farklı ön-ısıtıcı sıcaklıklarında yapılan deneyler için çizilen Arrhenius grafiği verilmiştir. Bu grafiğe göre ön-ısıtıcı sıcaklığı 1120°C-1070°C-1020°C-980°C iken aktivasyon enerjileri sırasıyla 181.4 kJ/mol, 138.9 kJ/mol, 123.5 kJ/mol, 98.4 kJ/mol'dür.



Şekil 2.32 Farklı koşullarda yapılan deneyler sonucunda elde edilen ortalama büyüme hızı grafiği ve bu veriler yardımıyla çizilen Arrhenius grafiği (Meshot vd. 2009)

Yapılan literatür taraması, bu tip çalışmaların özellikle son yıllarda önem kazanmaya başladığını ve KNT mekanizmasının aydınlatılabilmesi için önümüzdeki yıllarda daha da fazla ilgi odağı haline geleceğini göstermektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Katalizör Hazırlanması

KNT üretiminde katalizör hazırlama önemli bir basamaktır. Taban malzeme yüzeyine kaplanan metal katalizör taneciklerinin boyutu ve homojenliği KNT oluşumunu etkilemektedir.

Yapılan çalışmalarda KNT üretimi için demir, kobalt ve nikel gibi geçiş metallerinin katalizör olarak kullanıldığı görülmektedir. Fakat yığın halinde demir kendi başına KNT oluşumunu katalizleyemez, öncelikle metal katalizörün KNT üretimi yapılacak yüzeyde dağılması gerekmektedir. KNT oluşumunu sağlayabilmek için farklı katalizör hazırlama yöntemleri bulunmaktadır.

Sol-gel yönteminde; aktif bileşen yüzey özelliklerini artırıcı bileşiğe son üründe ne kadar olması gerektiği tahmin edilen bir oranda emdirilir. Yüzey özelliklerini artırıcı bileşiğin görevi aktif bileşenin yapısını kararlı halde tutmak ve işlem sonrası oluşabilecek sinterlenmeyi önlemektir. Yüzey özelliklerini artırıcı madde olarak silika veya alümina gibi zor indirgenen oksitler kullanılır (Dupuis 2005).

Öncü maddelerin birlikte indirgenmesi yönteminde; bir katalizörün nitrat bileşiği ve bir metal oksit bileşiği üre veya sitrik asit gibi bir organik bileşenle ve suyla karıştırılır. Daha sonra karışım ısıtılarak öncü maddelerin indirgenmesi sağlanarak katalizör tanecikleri elde edilir (Dupuis 2005).

Emdirme yönteminde öncelikle katalizör öncü maddesi çözülür ve katı bir destek maddenin üzerine emdirilir. Katalizör öncü maddesinin tamamı destek katısının üzerinde ya da eğer katı gözenekliyse gözeneklerine çöker. Çözelti buharlaştığında katalizör destek katısının üzerinde kuruyarak oluşur (Dupuis 2005).

İyon değişimi ve çöktürme yönteminde ise; katalizör öncü maddesini içeren bir bileşik zeolit destek maddesiyle temas ettirilir. Bu sırada öncü maddenin anyonu ile zeolit anyonu yer değiştirir ve yeni bir öncü madde molekülü oluşur. Daha sonra yapılan kalsinasyon ile katalizör öncü maddesi çöker ve katalizör elementi oksiti olarak elde edilir (Dupuis 2005).

İyon adsorpsiyonu ve çöktürme yönteminde; katı destek maddesi katalizör öncü maddesi içeren bir çözeltiye koyulur. Destek maddesinin yüzeyinde asit-baz tepkimesi gerçekteşir ve bu reaksiyon başlangıçtaki öncü madde çözeltisinin pH'ı ile kontrol edilebilir. Daha sonra örnek katalizör öncü maddesinin oksiti elde edilene kadar kalsine edilir (Dupuis 2005).

Ters misel yönteminde ise; katyonik bir yüzey aktif madde toluen gibi bir çözücüde çözülür. Öncelikle metal tuzu çözeltiye eklenir ve oksitlenmiş metali doğal haline indirgeyecek bir indirgeme ajanı eklenir. Böylece metal nano taneciklerinden oluşan bir kolloidal dispersiyon elde edilmiş olur. Son olarak, nano tanecikler saflaştırılır ve bir destek katısının üzerine koyularak oda sıcaklığına kurutulur (Dupuis 2005).

Bu çalışmada kullanılacak olan katalizör hazırlama yönteminin; kimyasal yöntemlere göre tekrarlanabilir, her seferinde istenen kalınlıkta ve homojen olarak kaplamaya uygun olması gerekmektedir. Yapılan araştırmalar sonucunda saçtırma ile kaplama yöntemi amacımıza en uygun yöntem olarak belirlenmiştir.

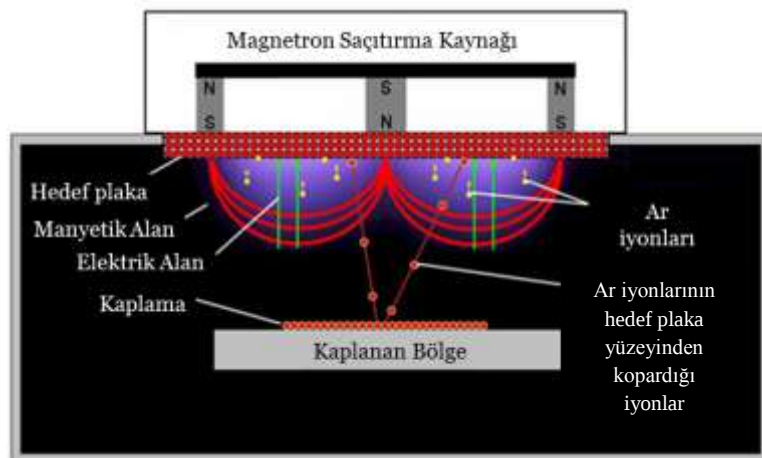
3.2 Saçtırma ile Kaplama Yöntemi

Saçtırma ile kaplama yöntemi endüstriyel önem taşıyan kaplamaların yapılmasında tercih edilen bir yöntemdir. Son yıllarda gelişme göstermesinin sebebi olarak yüksek kaliteli kullanışlı filmlere olan ihtiyacın artması ve yapılan çalışmalarda diğer fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemlerine göre daha üstün özelliklere sahip filmler elde edilmesi gösterilebilir (Kelly ve Arnel 2000).

Şekil 3.1’de görülen bu teknikte enerji yüklü parçacıkların bir hedef malzemeye bombardımanı sonucunda ortaya çıkan atomlar taban malzeme üzerine yönlendirilmektedir.

Magnetron plakanın yüzeyine paralel bir manyetik alan oluşturarak hedef plakanın yakınlarda oluşabilecek ikincil elektron hareketlerini engellemektedir. Magnetrondaki mıknatıslar bir kutbu hedef plakanın ekseninin merkezinde ikinci kutbu ise hedef plakanın dış kısımlarında mıknatıslardan oluşmuş bir halka olacak şekilde düzenlenmektedir. Elektronları bu şekilde engellemek iyonlaşan elektronların atomlarla çarpışma olasılığını artırmaktadır. Magnetronun artan iyonlaşma verimi hedef plaka bölgesinde daha yoğun bir plazma oluşmasını sağlamaktadır. Plazmanın yoğunlaşması da hedef plakanın iyon bombardımanının artmasına, daha yüksek saçtırma hızlarına ve taban malzeme yüzeyine daha fazla tutunma olmasına neden olmaktadır (Kelly ve Arnell 2000).

Magnetronun aktif hale getirilmesi ile hedef malzemeden (katot) elektron saçılımı gerçekleşmekte ve elektronlar ortamdaki argon atomları ile çarpışarak pozitif yüklü argon iyonlarını oluşturmaktadır. Argon iyonları hedef malzemeye çarparak hedef malzeme atomlarını koparmakta ve bu atomlar taban malzeme ve magnetronun bulunduğu haznede taban malzeme üzerine tutunmaktadırlar.



Şekil 3.1 Magnetron saçtırma ile kaplama mekanizması (www.d2inlinesolutions.com, 2014)

Yapılan araştırma sonucunda, Ankara’da bulunan Vaksis firmasının, çeşitli ince film kaplama cihazları ürettiği saptanmış ve firma ile görüşülmüştür. Firma ile birlikte yapılan ve yaklaşık 3 hafta süren çalışmalar sonucunda tasarlanan kaplama cihazının son hali şekil 3.2’de verilmiştir. Katalizör kaplama cihazı, temelde 2 in çaplı bir magnetrona, bir DC güç kaynağına ve dakikada 90000 devir hızında çalışabilen bir turbo pompaya sahiptir.



Şekil 3.2 Saçırma ile kaplama cihazı PVD-Handy®/ 1M-sm (Anonim 2011)

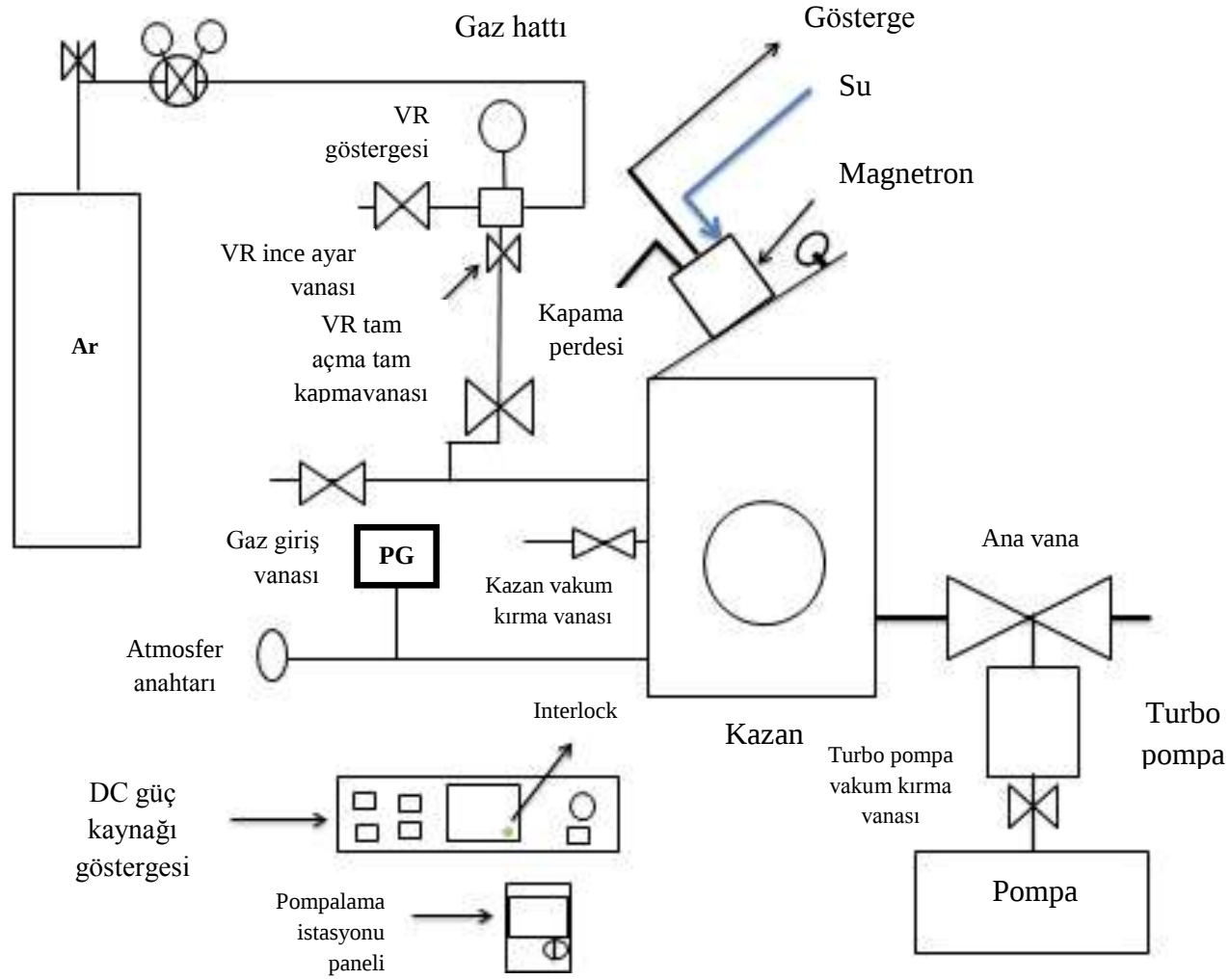
Magnetron, kazanın üst kapağında bulunmakta ve şebeke suyu ile soğutulmaktadır. Kazanın atmosferik basınca getirilebilmesi için bir vakum kırma vanası ve argon gazı beslemesi için bir gaz giriş vanası mevcuttur.

Kaplama işlemi sırasında kazandaki oksijen miktarının olabildiğince düşük olması gerekmektedir. Bu sebeple, sistemde bir turbo pompa mevcuttur. Turbo pompa kazan basıncını 10^{-6} Torr değerine kadar indirebilmektedir. Turbo pompayı destekleyen bir de diyafram pompa mevcuttur. Kazan basıncı önce diyafram pompa ile 10^{-3} Torr değerine düşürülmekte, daha sonra turbo pompa çalıştırılarak basınç 10^{-6} Torr değerine

indirilmektedir. Kazan basıncı şekilde “PG” ile gösterilen MKS marka dijital basınç göstergesi ile okunmaktadır.

Sistemde dikkat edilmesi gereken en önemli husus, turbo pompa çalışırken, kazan ile turbo pompa arasında basınç farkı olmamasıdır. Bu sebeple, kazan ile turbo pompa arasındaki bağlantıyı kesebilmek için sisteme bir ana vana yerleştirilmiştir. Şekil 3.3’te görülen ana vana, ayrıca kaplama işleminde basınç ayarlaması için de kullanılmaktadır.

Kaplama işlemi sırasında kazandan argon gazı geçirilmekte ve kazan basıncı yaklaşık 10^{-3} Torr değerine ayarlanmaktadır. Şekilde görülen argon tüpünden çıkan hat üzerinde iki adet ince ayar vanası, bir adet açma kapama vanası bulunmaktadır. İnce ayar vanaları, ana vana tamamen açık, sistem tam vakumda ve argon gazı beslenirken, kazan basıncının tekrarlanabilir olarak 5×10^{-3} Torr değerine ayarlanabilmesini sağlamaktadır. Şekil 3.3’te kaplama cihazının şematik gösterimi verilmiştir. İnce film kaplama cihazının kullanımı aşağıda aşamalar halinde açıklanmıştır.



Şekil 3.3 Saçtırma ile kaplama sisteminin şematik gösterim

Sistemi atmosferik basınca getirme

1. Sigorta şalteri açılır.
2. Ana vana ve gaz giriş vanasının kapalı olduğundan emin olunur. Kazan kilit topuzu boşaltılır.
3. Kazan vakum kırma vanası açılır. Vakum kırma vanası kapatmayı unutulmamalıdır.
4. Sistemin üst kapağı açıldıktan sonra burada kısa devre kontrolü yapılmalıdır. Kısa devre kontrolü multimetrenin kutuplarından biri hedef plakaya bir diğeri ise sistemin herhangi bir noktasına dokundurularak kısa devre kontrolü yapılmalıdır.
5. Kaplanmak istenen taban malzeme kazan içerisinde bulunan kaplama yüksekliğine ayarlanmış pirinç blokların üzerine yerleştirilir.
6. Üst kapak kapatılır.

Sistemi vakuma alma

7. Turbo pompanın üzerinde bulunan vakum kırma vanası açılarak turbo pompanın vakumu kırılmalıdır. Vakum kırma vanası açık bırakılmamalıdır.
8. Ana vana açılır ve bir tur geri çevrilerek kapatılır.
9. Atmosfer anahtarına 1-2 s basılı tutularak diyafram pompa üzerinde bulunan açma-kapama tuşundan başlatılır. Biraz beklenir basınç göstergesi açılır.
10. Basınç göstergesinden 10 Torr gözlemlendiğinde pompalama istasyonu paneli üzerinde bulunan oklar yardımıyla 309. özellik ayarlanarak kanatların hızı 1500 Hz'e ayarlanır. Bu panelde bulunan açma kapama tuşundan turbo pompa başlatılır.
11. Turbo pompanın kanatlarının dönme hızının 1500 Hz değerine çıkması beklenir. Bu aşamada basınç göstergesinde $1 \cdot 10^{-5}$ Torr değeri gözlenmelidir veya bu değer gözlenilene kadar beklenmelidir.

Kaplama

12. Ana vana kapatılır.
13. Kaplama sırasında kullanılacak olan Ar gazı tüpten açılır. Gaz giriş vanası açılarak sisteme gaz gönderilir ve bu sırada ana vana yavaş yavaş açılarak

kaplama yapılacak basınç ayarlanır. Bu işlem yapılırken 10^{-2} Torr değerine kadar ana vana daha yavaş, bu değerden sonra daha hızlı açılabilir.

14. Soğutma suyu açılır.
15. DC güç kaynağı göstergesi üzerinde güç 50 Watt'a ayarlanır ve 'Start' tuşuna basılır. Böylece, plazma açılmış olur. Daha sonra hangi güç değerinde kaplama yapılacaksa ayarlanır (75 Watt).
16. Belirlenen kaplama süresinde üst kapakta bulunan kaplama perdesi (Shutter) açılır ve kaplama süresi tamamlandığında kapatılır.
17. Kaplama işlemi tamamlandığında DC güç kaynağı göstergesindeki 'Stop' tuşuna basılarak plazma kapatılır. Güç değeri de 0 Watt'a getirilir.
18. Gaz giriş vanası kapatılır.
19. Ana vana kapatılır. Ana vana kapatılırken Turbo pompa pompalama istasyonu paneli üzerinde bulunan açma-kapama tuşundan kapatılır.
20. Basınç göstergesi kapatılır.
21. Turbo pompa durunca (panelde 0 Hz görüldüğünde) diyafram pompa kapatılır.

Sistemi tekrar atmosferik basınca getirme

22. Kazan kilit topuzu açılır.
23. Ana vana ve gaz giriş vanasının kapalı olduğundan emin olunca kazanın vakumu kırılır. Vakum kırma vanası kapatılır.
24. Soğutma suyu kapatılabilir.
25. Taban malzeme kazan içinden alınır, eğer yeniden kaplama yapılacaksa yeni taban malzeme yerleştirilir.
26. Kazan kilit topuzu kapatılır.

Sistemi tekrar vakuma alma

27. Turbo pompanın üzerinde bulunan vakum kırma vanası açılarak turbo pompanın vakumu kırılmalıdır. Vakum kırma vanası açık bırakılmamalıdır.
28. Ana vana açılır ve bir tur geri çevrilerek kapatılır.
29. Atmosfer anahtarına 1-2 s basılı tutularak diyafram pompa üzerinde bulunan açma-kapama tuşundan başlatılır. Biraz beklenir basınç göstergesi açılır.

30. Basınç göstergesinden 10 Torr gözleendiğinde pompalama istasyonu paneli üzerinde bulunan oklar yardımıyla 309. özellik ayarlanır. Bu panelde bulunan açma kapama tuşundan turbo pompa başlatılır.
31. Tekrar kaplama yapılması için 12. maddeye dönülür.

Cihazın kapatılması

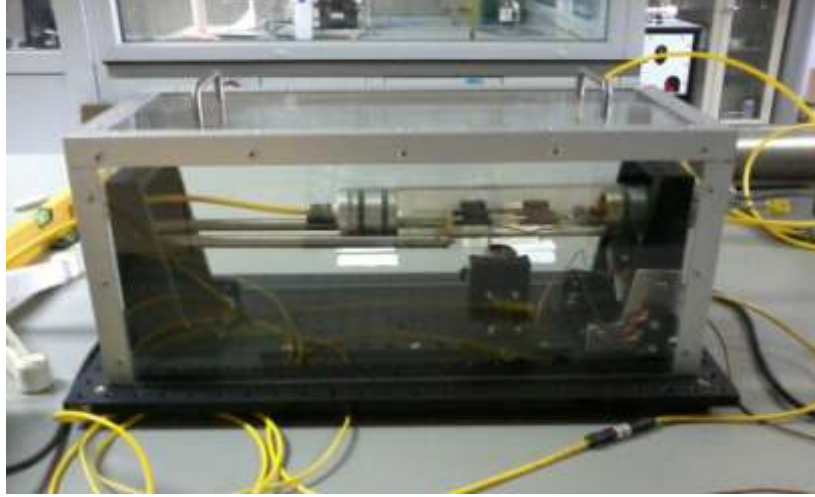
32. Turbo pompa 1500 Hz'e geldiğinde ana vana kapatılır.
33. Ana vana kapatılırken Turbo pompa pompalama istasyonu paneli üzerinde bulunan açma-kapama tuşundan kapatılır.
34. Basınç göstergesi kapatılır.
35. Turbo pompa durunca (panelde 0 Hz görüldüğünde) diyafram pompa kapatılır.
36. Ar tüpü kapatılır.
37. Sigorta şalteri kapatılır.

3.3 Deney Sistemi

Yapılan çalışmanın deneysel aşamasında; literatürdeki çalışmalara benzer olarak farklı sıcaklıklarda ve farklı asetilen kısmi basınçlarında deneyler yapılarak, deneyler süresince üretilen KNT'lerin uzunlukları ölçülmüştür. Bu verilerden yararlanılarak büyüme hızları belirlenmiştir. Yapılan bu kinetik çalışmanın özgün olan kısmı ise literatürdeki çalışmaların aksine üretimin soğuk duvar CVD sistemi ile yapılmış olmasıdır.

Soğuk duvar CVD sisteminin parçaları AbsolutNano firmasından tedarik edilmiş ve şekil 3.4'te gösterilen soğuk duvar CVD sisteminin kurulumu gerçekleştirilmiştir. Sistem, bir kuvars reaktör, reaktörün içinde bir ısıtıcı plaka, plakanın ısıtılması için gerekli güç kaynağın ve sıcaklık kontrolü için bir IR sensöründen oluşmaktadır. Isıtıcı plakadan elektrik akımı geçirildiğinde, 900 – 1000°C sıcaklıklara ulaşılmaktadır. Bu sıcaklıkta meydana gelecek genleşmenin ısıtıcı plakayı etkilememesi için, iki kuvars çubuk üzerine elektrik akımının geçtiği 4 silindirik halka geçirilmiş ve ısıtıcı plaka bu halkaların üzerine oturtulmuştur. Böylece elektrik akımı plakadan geçmekte ve

gerçekleşen genleşme sisteme zarar vermeden silindirik halkaların kuvars çubuk üzerinde serbest hareketi ile engellenmektedir.

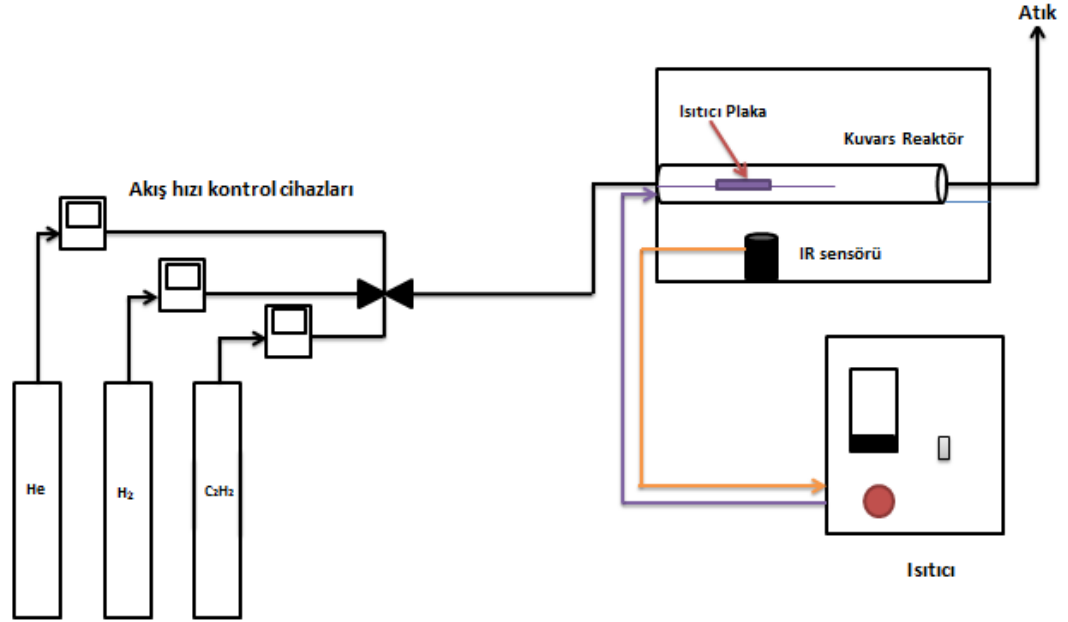


Şekil 3.4 Soğuk duvar CVD sistemi

Şekil 3.5’te kullanılan deney sistemi şematik olarak verilmiştir. Deneyler sırasında aşağıdaki yol izlenmiştir:

- Saçtırma ile kaplama cihazında istenen kalınlıkta katalizör ile kaplanan taban malzeme kuvars reaktör içindeki ısıtıcı plaka üzerine yerleştirilir.
- 3 dakika süresince kuvars reaktörden belirlenen akış hızında He geçirilerek reaksiyon ortamı temizlenir.
- İndirgeme sırasında kullanılacak H_2 ve He’un akış hızı, kütle akış kontrol cihazlarından ve indirgeme sıcaklığı göstergeden $700^{\circ}C$ ’a ayarlanır.
- Isıtıcı çalıştırılır ve sisteme giriş vanası açılarak H_2 ve He gönderilir.
- İndirgeme süresi tamamlandıktan sonra He, H_2 ve karbon kaynağı olarak kullanılan C_2H_2 akış hızları ayarlanır.
- Reaksiyon sıcaklığı göstergeden ayarlanır ve ısıtıcı açık olduğundan sıcaklık ayarlanan değere gelir.
- Sisteme He ve H_2 beslenirken sıcaklık ayarlandıktan sonra C_2H_2 sisteme giriş vanası açılarak gönderilmeye başlandığında reaksiyon süresi başlamaktadır.

- Reaksiyon sonlandığında sisteme gönderilen H_2 ve C_2H_2 gazları ve ısıtıcı kapatılır. Bir süre daha soğutmak için belirli bir akış hızında sistemden He gazı geçirilir.



Şekil 3.5 Deneylerde kullanılan soğuk duvar CVD sisteminin şematik gösterimi

3.4 Katalizör Kaplama Kalınlığının Kalibrasyonu

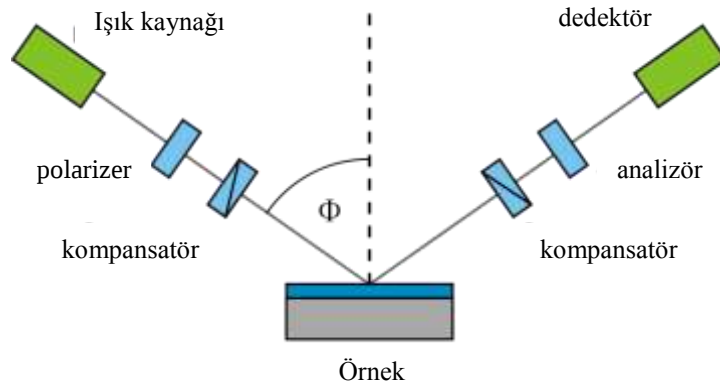
Her seferinde aynı kalınlıkta kaplama işleminin hangi koşullarda yapıldığının belirlenebilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Saçırma ile kaplamaya etki eden parametreler magnetron gücü, kaplama süresi, kaplama basıncı ve kaplanacak malzemenin magnetrona olan uzaklığı olarak belirlenip, bu parametrelerin farklı değerlerinde kaplamalar yapılmıştır. Bu koşullar çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kaplama deneyleri koşulları

Parametre	Koşullar
Magnetron gücü	75-100-125 Watt
Kaplama süresi	30-60-120 s
Kaplama basıncı	5×10^{-3} Torr
Magnetrona olan uzaklık	0-20-40-60-80 mm

Bu kaplamaların kalınlıkları Anakara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü Optik Malzemeler Araştırma Grubu Laboratuvarında bulunan ellipsometre cihazı ile ölçülmüştür.

Ellipsometre; dielektrik özellikleri ve şeffaf filmlerin film kalınlığını belirlemede kullanılan bir optik ölçüm tekniğidir. Polarize (kutuplanmış) ışığı ve bu ışığın dielektrik malzeme üzerinde değişen yansıma ve yayınım özelliklerinden yararlanarak ölçüm yapılır. Gelen ve yansıyan ışınların polarizasyonları arasındaki farktan, malzemenin optik değerlerinin ve film kalınlığının elde edilebilmesi için regresyon analizi gerekmektedir. Öncelikle yapılan ölçümlerden deneysel veriler elde edilir. Daha sonra malzemeye göre değişen bir model oluşturulur. Deneysel sonuçlar ile modelden elde edilen sonuçların karşılaştırılması için ortalama hata karesi kullanılır. Ortalama hata karelerinin minimize edilmesi ile doğru sonuçlar elde edilmiş olur. Şekil 3.6’da ellipsometre cihazının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.6 Ellipsometre'nin şematik gösterimi (en.wikipedia.org, 2014)

Elipsometre cihazı ile yapılan analizlerin sonuçları çizelge 3.2’de verilmiştir. Çizelgede ölçülen kalınlık değerleri, ortalama kare hata ve metal ile kaplanan yüzeyin üst katmanında oluşan oksit yüzdesi değerleri verilmiştir.

Fe kaplı örneklerde çok kalın olduğu düşünülen bir örnek haricinde tüm örnekler belirli MSE (Mean Square Error – Ortalama Kare Hata) değerleri altında kalarak modellenip ölçülebilmektedir. Kalınlığı 0.5 nm den küçük filmlerin ve kalınlığı fazla olan filmlerin ışığı fazla soğurdıkları için kalınlık ölçümü tam olarak yapılamamaktadır. MSE değerleri her bir modellemede verilmiş olup 20 den büyük MSE değerlerinin güvenilir olmadığı düşünülmektedir.

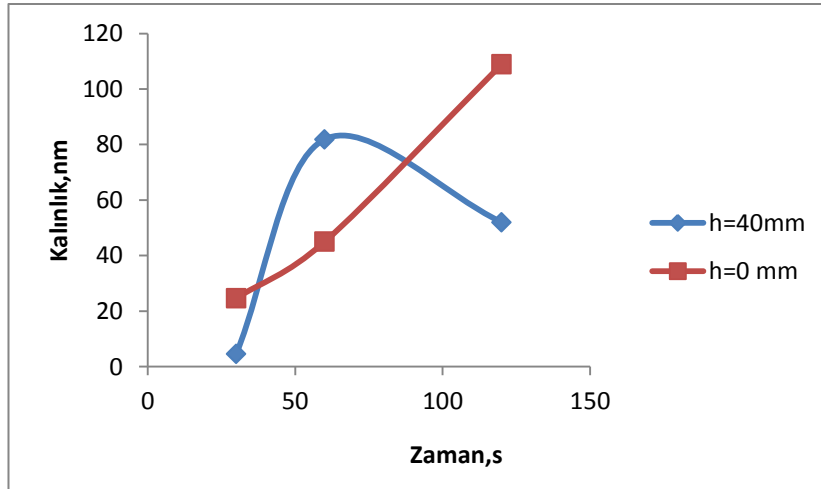
Çizelge 3.2 Fe hedef plakası için elde edilen sonuçlar

Deney No	Kalınlık, nm	MSE	%Fe ₂ O ₃
1	1.846	3.084	93.9
2	3.119	3.01	84.8
3	4.845	7.215	60.3
4	7.280	12.41	49.6
5	25.721	19.81	50
6	2.030	2.069	96.1
7	3.201	2.978	95.2
8	4.484	6.136	60.1
9	8.528	13.83	43.2
10	24.308	19.52	47.9
11	2.182	2.536	96.9
12	3.100	4.217	90.4
13	4.406	6.644	67.1
14	7.374	12.92	43.2
15	24.00	20.22	49.4
16	7.170	11.71	45.1
17	-	-	-

Çizelge 3.2 Fe hedef plakası için elde edilen sonuçlar (devam)

Deney No	Kalınlık, nm	MSE	%Fe ₂ O ₃
18	76.133	24.81	159(% 9.24Fe)
19	40.488	7.257	96.7(%60.7Fe)
20	81.866	26.35	51.4(%4.22Fe)
21	45.006	4.763	100(%59.5Fe)
22	52.030	6.778	26.6(%29.1Fe)
23	108.896	9.275	32.8(%18Fe)

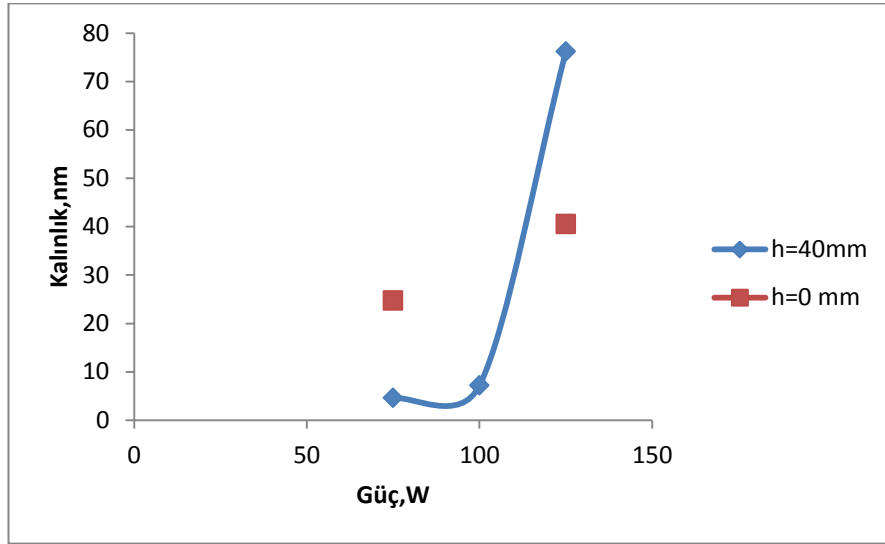
Elipsometre cihazı ile elde edilen kalınlık verilerinden yararlanılarak hangi parametreyi değiştirerek kaplama kalınlığının kontrol edilebileceğini görebilmek için şekil 3.7-3.9'daki grafikler çizilmiş ve yorumlanmıştır.



Şekil 3.7 Fe hedef plaka için kalınlık-zaman ilişkisi

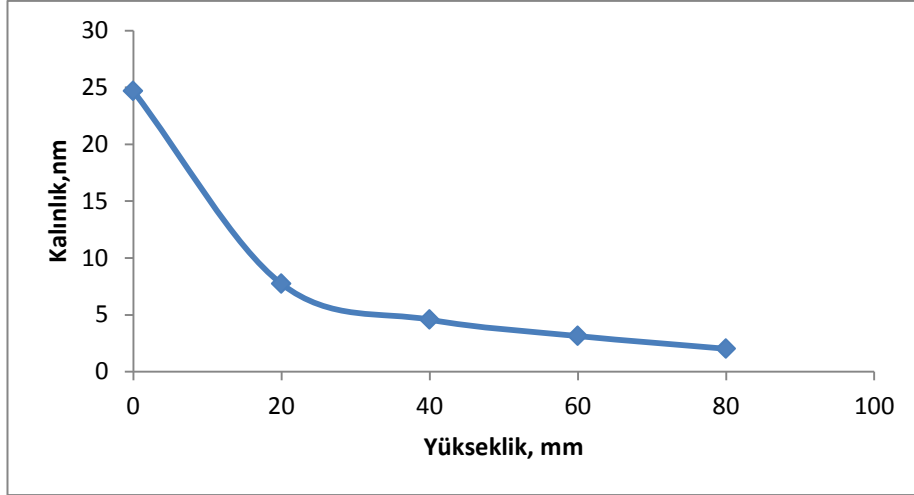
Şekil 3.7'de verilen grafiğe bakıldığında kaplama süresinin kalınlığa etkisi incelenmiştir. Magnetrona en yakın konumda iken (h=0 mm) kaplama süresinde kronometrenin göstergesinde gözden kaçırılan birkaç saniyenin kaplama kalınlığında çok büyük değişimlere sebep olduğu görülmüştür.

Şekil 3.8’de verilen grafiğe bakıldığında, magnetron gücünün kalınlığa etkisi incelenmiştir. 75 Watt-100 Watt aralığında kalınlığın magnetron gücünden neredeyse etkilendiği görülmüştür. Fakat 100 Watt’tan sonraki birkaç wattlık bir hatanın kaplama kalınlığında kontrol edilemeyecek değişimlere sebep olduğu görülmüştür.

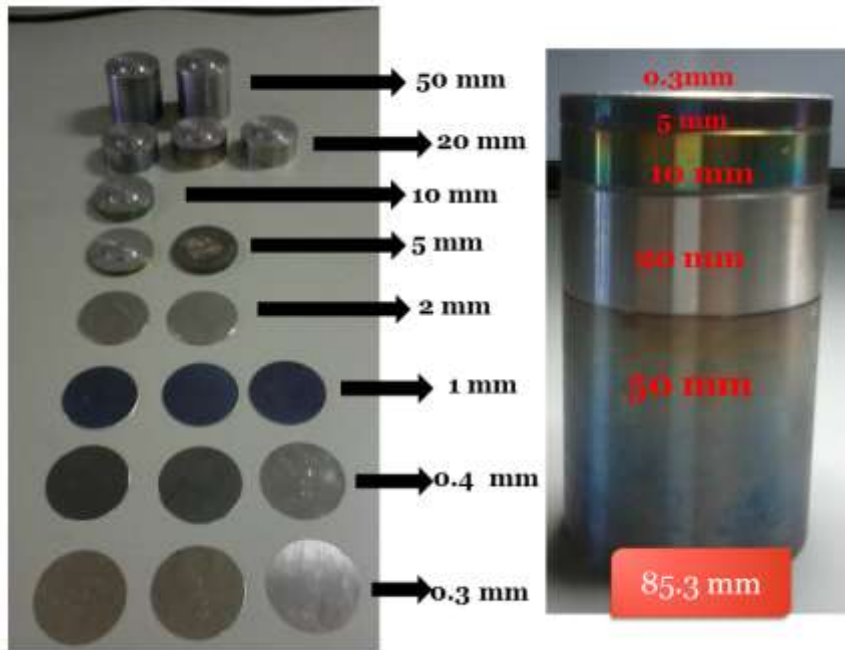


Şekil 3.8 Fe hedef plaka için kalınlık-güç ilişkisi

Şekil 3.9’da verilen grafiğe bakıldığında, kaplanacak malzemenin magnetrona olan uzaklığının kalınlığa etkisi incelenmiştir. Magnetrondan uzaklaştıkça kalınlığın azalması beklenmektedir. Grafikten yola çıkarak kontrol edilebilecek parametre olarak uzaklık belirlenmiştir. En az hata ile magnetrona olan uzaklığın ayarlanabilmesi için şekil 3.10’da verilen pirinç bloklar kestirilmiştir. Bu bloklar yardımıyla magnetrona olan uzaklık 0.3 mm hassasiyetle ayarlanabilmektedir.



Şekil 3.9 Fe hedef plaka için kalınlık-magnetrona uzaklık ilişkisi



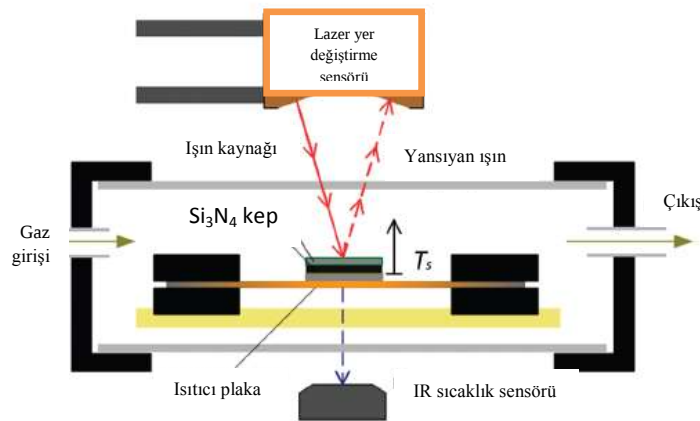
Şekil 3.10 Yükseklik ayarlanırken kullanılan pirinç bloklar

3.5 Karbon Nanotüplerin Uzunluklarının Ölçülmesi

KNT'lerin büyüme hızlarının elde edilmesi, hem çalışmanın hedefine ulaşabilmesi hem de literatürde yer alan çalışmalarla karşılaştırılabilmesi açısından büyük önem taşımaktadır.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde uzunluk ölçümünde SEM görüntülerinin KNT boylarının ölçülmesi için kullanıldığı görülmüştür. Ancak, SEM analizinin anında gerçekleştirilememesi deney sayısında bir kısıtlamaya sebep olmaktadır. Bu nedenle deney sonunda çekilecek bir SEM görüntüsünden sadece son uzunluk belirlenebilecektir. Kinetik analizi daha doğru yapabilmek amacıyla SEM ile görüntüleme dışında başka yöntemler araştırılmıştır.

Yapılan araştırma sonucunda yükseklik artışının hassas olarak ölçülebildiği bir yöntem olan lazer yer değiştirme sensörü bulunmuştur. Şekil 3.11’de lazer yer değiştirme sensörü ve KNT üretimine uygulanması gösterilmiştir. Bu yöntemde değişimin ölçülmesi istenen yüzeye bir lazer diyotundan ışın gönderilmektedir. Yüzeyden yansıyan ışın belirli bir açıda cihazın algılayıcısına ulaşmaktadır. Yükseklik değiştikçe gelen ışının açısı değişmekte ve açıdaki bu değişim yükseklik değişimine dönüştürülmektedir. Şekil 3.11’de görüldüğü gibi KNT oluşumu sırasında gönderilen ışının yansımaları için bir kapak gereklidir. Bu durum; KNT ormanı içinden difüzyon kısıtlamasına ek olarak KNT’lerin üzerini örterek gaz girişini engellemektedir. Bununla birlikte ölçüm hassasiyeti yaklaşık 5 µm olan lazer yer değiştirme sensörünün maliyeti de 10000 € mertebesinde. Bu sebeplerden dolayı lazer yer değiştirme sensörünün kullanılmasının çalışma için uygun olmadığı görülmektedir.



Şekil 3.11 Lazer yer değiştirme sensörü ve KNT üretimine uygulanması (Meshot vd. 2009)

Farklı bir yaklaşım olarak Raman spektrofotometresi kullanılarak karbon nanotüplerin uzunluklarının ölçülmesi denenmiştir. Bu çalışmada verdiği pikin şiddeti bilinen beyaz renkli bir taşın (kalsit) bir kısmı bant ile kapatılmıştır. Daha sonra taşın bant ile kapatılan kısmı lazerin vurduğu alan azalacak şekilde hareket ettirilerek Raman spektrumunda taşın verdiği pikin altındaki alanın azaldığının gözlenmesi planlanmıştır. Bu çalışma taban malzeme üzerinde oluşan karbon nanotüpler uzadıkça lazerin vurduğu alan azalarak Raman spektrumunda gözlenen pik alanında azalmaya sebep olacağı yaklaşımı ile denenmiştir. Fakat yapılan denemelerde bu tekniğin tekrarlanabilir olmadığı gözlenmiştir.

Konu ile ilgili yapılan araştırmalar sonucunda KNT boylarının fotoğrafçılık teknikleri ile de ölçülebildiği anlaşılmıştır. Bu teknik makro fotoğrafçılık olarak adlandırılmaktadır.

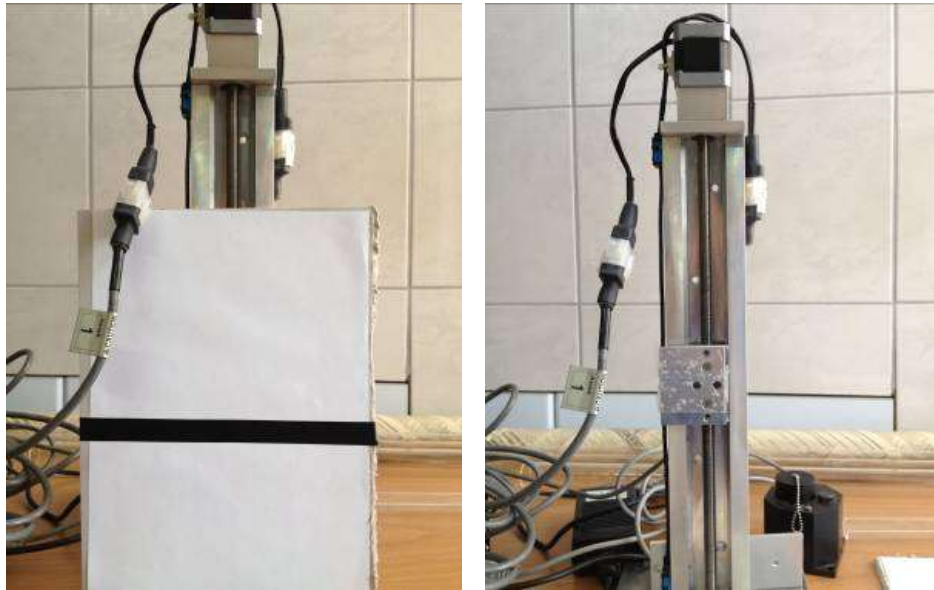
Makro çekim yapılırken nesneye olanaklar ölçüsünde yaklaşılarak nesne ile objektif arasındaki uzaklık azaltılır. Böylece 1 birim büyüklük film yüzeyine 0.5 – 1 birim olarak yansımaktadır. Makro fotoğraf çekimi için objektifin önüne filtre gibi takılan ‘Close-up’ lensler, kamera gövdesi ile objektif arasına takılan uzatma tüpü ya da halkaları, makro lensler, körükler ve objektifi ters çevirici halka ya da tüpler kullanılmaktadır. İyi bir makro çekim için uygun odaklamayı, iyi pozlandırma koşullarını ve iyi kompozisyonu oluşturmak gereklidir.

KNT boyları, KNT büyüdüğü taban malzeme kalınlığı referans alınarak fotoğraf üzerinden ölçülmektedir. Fotoğraf üzerinden yapılan ölçmenin hatalara yol açacağı ve bunun yerine fotoğraftaki siyah alan oranının belirlenmesi ile KNT boylarının hesaplanmasının daha hassas olacağı düşünülmüştür. Bu amaçla, “ImageJ” açık kaynak görüntü işleme programı bulunmuş ve bir ön deneme gerçekleştirilmiştir.

ImageJ, Ulusal Sağlık Enstitüsü tarafından geliştirilen Java temelli açık kaynak görüntüleme programıdır. Program ile 8 bit, 16 bit ve 32 bit görüntüler işlenebilir, düzenlenebilir, kaydedilebilir ve yazdırılabilir. Bu program çeşitli formattaki tüm

görüntüleri okuyabilmektedir. Kullanıcının belirlediği seçeneklerle alan ve piksel değerleri hesaplanabilir, uzaklık ve açı ölçülebilir, yoğunluk histogramları ve çizim profili grafiği çizilebilmektedir. Görüntülerin ölçeklendirme, çevirme gibi geometrik dönüşümlerinin yapılmasına olanak sağlamaktadır. Görüntüler 32:1 den 1:32 oranına kadar büyütülebilmektedir. Eksenel kalibrasyonla mm biriminde gerçek boyutlarında ölçüm yapılabilmektedir. Yoğunluk veya gri skalada kalibrasyon da mevcuttur (imagej.nih.gov, 2014).

Bu ön deneme, beyaz renkli bir karton üzerine siyah renkli elektrik bandının enlemesine yapıştırılması ve bu kartonun bir sonsuz vida sistemine bağlı hareketli milin yukarıya hareket ettirilip fotoğraflarının çekilmesi ve bu fotoğraflardaki siyah alan oranından yüksekliğe geçilmesinden ibarettir. Deney düzeneği şekil 3.12’de verilmiştir.



Şekil 3.12 Siyah alan oranının belirlenmesi için deney düzeneği

Sonsuz vidanın hareket etmesini sağlayan motorun çalışması için bir bilgisayar programı hazırlanmıştır. Bu programın ara yüzüne girilen adım sayısı ile sonsuz vida hareket ettirilmektedir. Sonsuz vida 200 adımda 1mm, yani 1 adımda 5 μ m hareket etmektedir.

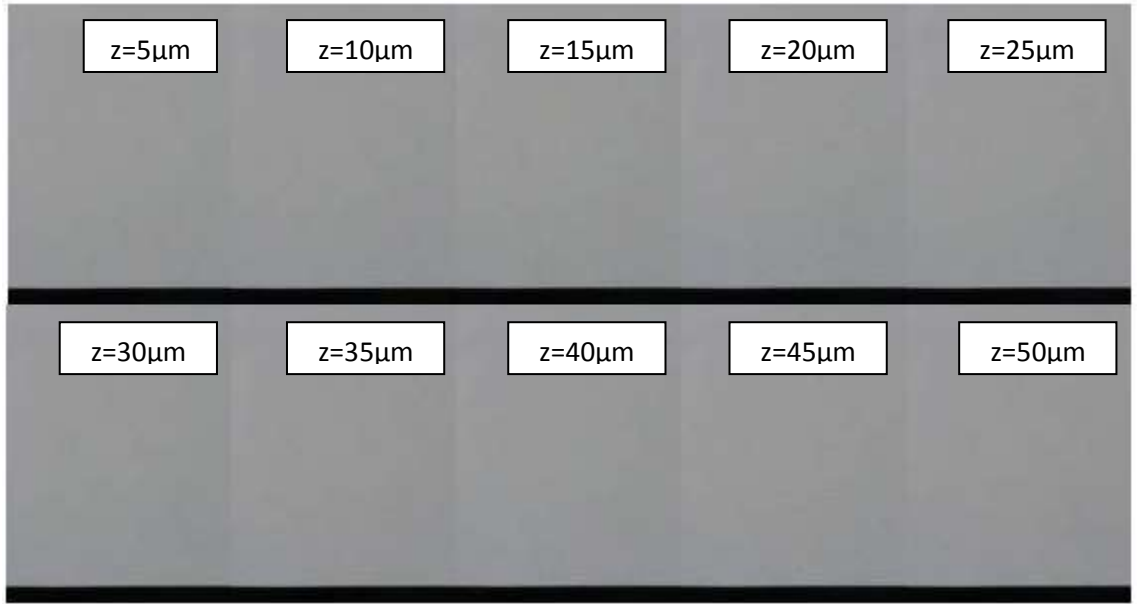
Deneyde kullanılan fotoğraf makinesi, Panasonic Lumix DMC-ZS8'dir. Fotoğraf makinesi tripod yardımı ile önce yatay konumda yerleştirilmiştir. Bu durumda çekilen fotoğraflar 4320 x 3240 piksel (14 megapiksel) çözünürlüktedir.

Hareketli milin durduğu ilk noktanın fotoğrafı çekilerek başlangıç noktası belirlenmiştir. Daha sonra bilgisayar programına deney programında belirlenen adım sayıları girilerek her hareket sonrasında fotoğraf çekilerek kaydedilmiştir. Deney programı çizelge 3.3'te verilmiştir. Planlanan deney programına göre 4 kez 10 adım (200 μm), 10 kez 1 adım (50 μm), 2 kez 20 adım (200 μm) ve 5 kez 2 adım (50 μm) olacak şekilde sonsuz vida hareket ettirilerek belirlenen başlangıç noktasından 500 μm yukarıya çıkılmıştır. Aynı deney programı 5 kez tekrar edilerek toplam 500 adımda başlangıç noktasından 2500 μm yukarıya çıkılmıştır.

Çizelge 3.3 Uygulanan Deney Programı

Adım Sayısı				
10 adım	1 adım		20 adım	2 adım
$z = 0$	$z = 205 \mu\text{m}$	$z = 230 \mu\text{m}$	$z = 350 \mu\text{m}$	$z = 460 \mu\text{m}$
$z = 50 \mu\text{m}$	$z = 210 \mu\text{m}$	$z = 235 \mu\text{m}$	$z = 450 \mu\text{m}$	$z = 470 \mu\text{m}$
$z = 100 \mu\text{m}$	$z = 215 \mu\text{m}$	$z = 240 \mu\text{m}$		$z = 480 \mu\text{m}$
$z = 150 \mu\text{m}$	$z = 220 \mu\text{m}$	$z = 245 \mu\text{m}$		$z = 490 \mu\text{m}$
$z = 200 \mu\text{m}$	$z = 225 \mu\text{m}$	$z = 250 \mu\text{m}$		$z = 500 \mu\text{m}$

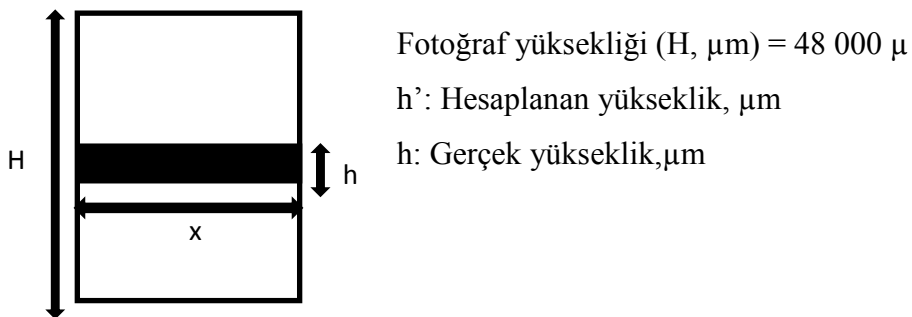
Şekil 3.13'te adım sayısı 1 iken başlangıç noktasından 50 μm yukarıya çıkılırken çekilen fotoğraflar görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi fotoğraflar arasında gözle görülebilir bir fark olmamasına rağmen, görüntü işleme programı ile saptanan siyah alan oranları değişmektedir.



Şekil 3.13 Adım sayısı 1 iken $z=0$ başlangıç noktasından $z= 50 \mu\text{m}$ 'ye çıkılırken çekilen fotoğraflar

Çekilen bu fotoğraflar ImageJ programı yardımı ile incelenmiştir. Bu programda fotoğraflardaki siyah-beyaz alan oranlarına bakılarak karbon nanotüplerin uzunlukları belirlenmeye çalışılmıştır. İzlenen yol EK 1 şekil 1-4'te görülmektedir.

Yapılan deneylerde bilinen adım sayılarında sonsuz vida yukarı doğru hareket ettirildiğinden ImageJ programı ile elde edilen % siyah alan değerlerinin gittikçe artması beklenmektedir. Tekrarlanan deneyler süresince çekilen fotoğraflar için aşağıda gösterildiği gibi hesaplama yapılmıştır (Şekil 3.14).



Şekil 3.14 Çekilen fotoğrafların hesaplamalarda kullanılan boyutları

$$Toplam Alan = x \times H \quad (3.1)$$

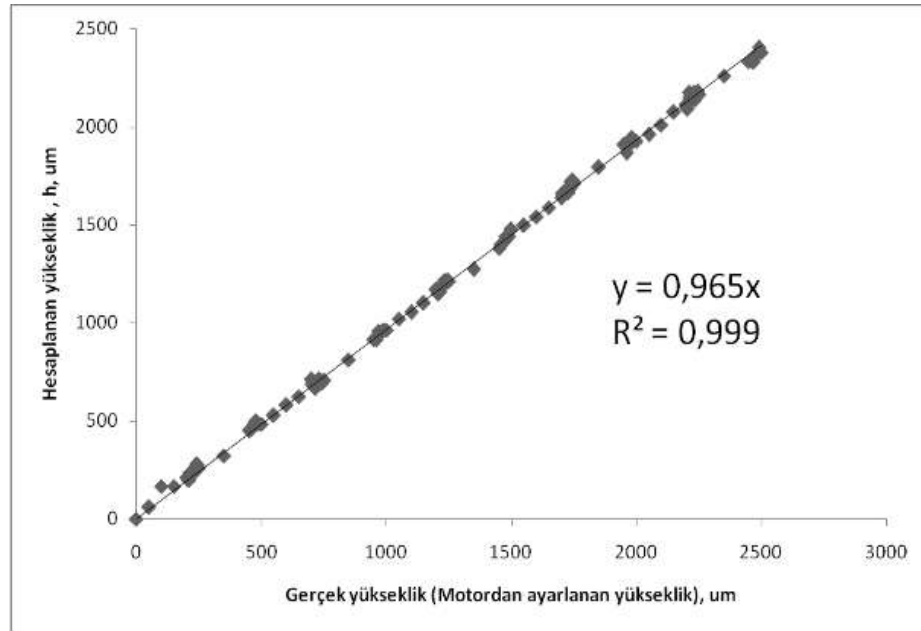
$$\% Siyah Alan = \frac{Siyah Alan}{Toplam Alan} \times 100 = \frac{x \times h'}{x \times H} \times 100 = \frac{h'}{H} \times 100 \quad (3.2)$$

$$Siyah Alan = x \times h' \quad (3.3)$$

$$h' = \frac{\%Siyah Alan \times H}{100} \quad (3.4)$$

$$h = \frac{\%Siyah Alan \times H}{100} - h'_{z=0} \quad (3.5)$$

Elde edilen verilere göre gerçek yüksekliğe (motordan ayarlanan yükseklik) karşı hesaplanan yükseklik grafiğe geçirilerek şekil 3.15'teki kalibrasyon grafiği elde edilmiştir.



Şekil 3.15 Kalibrasyon grafiği

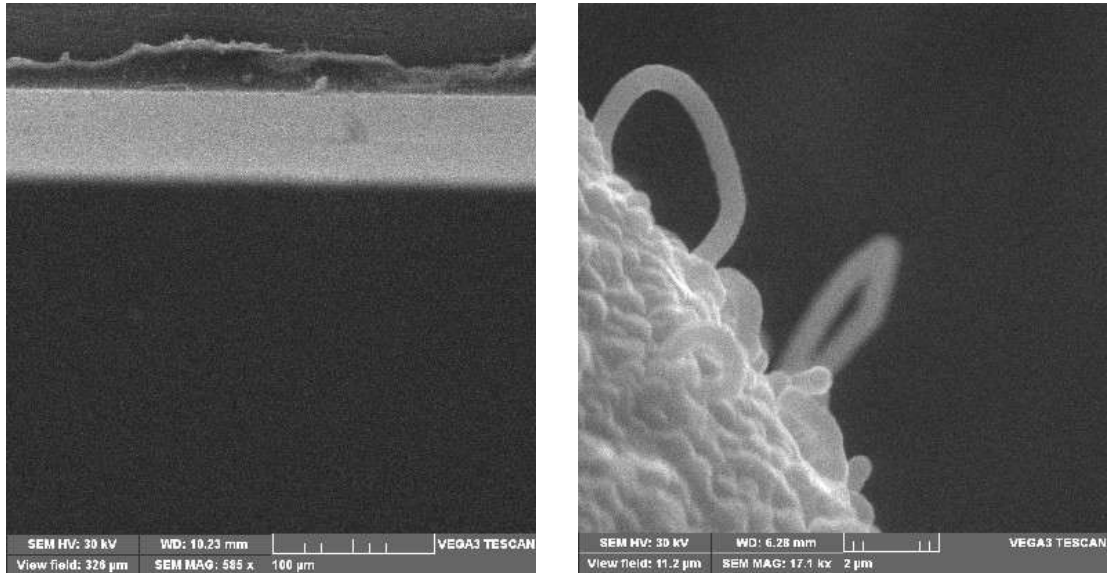
Elde edilen kalibrasyon grafiğinin basit bir fotoğraf makinesiyle çekilmiş olduğu göz önünde bulundurulduğunda makro fotoğrafçılık ile KNT boylarının belirlenebilmesi için bu yöntemin uygun olduğu düşünülmektedir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

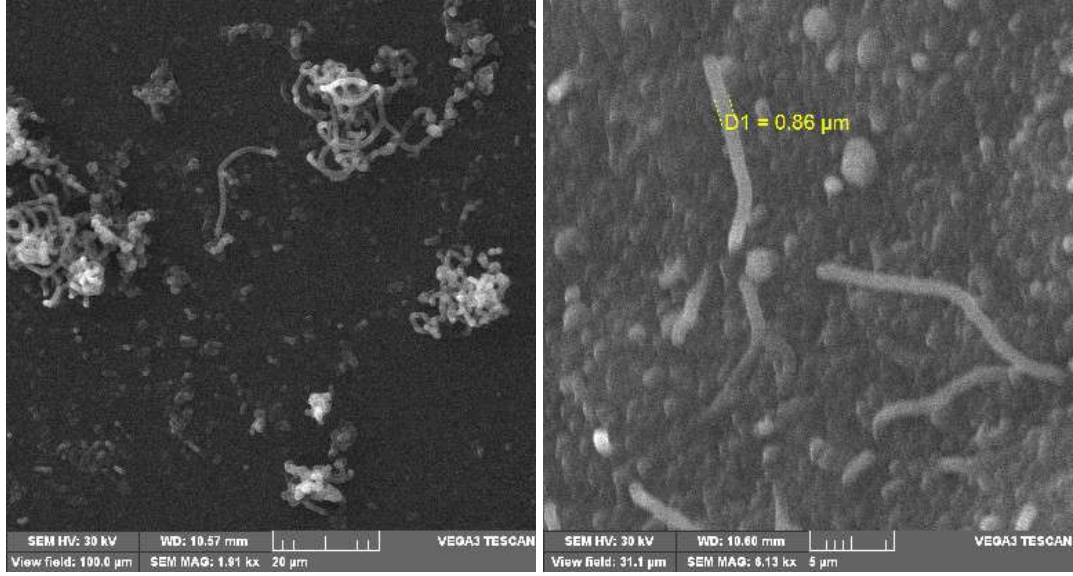
4.1 KNT Üretim Parametrelerinin Belirlenmesi

KNT ormanı üretiminde uygun parametrelerin belirlenebilmesi için yapılan çalışmalarda üretimde kullanılan gazların bileşimi, tepkime süresi, tepkime sıcaklığı, taban malzeme cinsinin etkisi ve katalizör etkisi incelenmiştir. EK 2 çizelge 1’de yapılan deneylerin koşulları verilmiştir.

1 numaralı deneyde taban malzemenin yüzeyinin mat siyah renkli bir tabakayla kaplandığı görülmüştür. 2. deneyde ise ilk deneyle aynı koşullarda katalizör kaplı taban malzemenin yanına katalizör kaplanmamış boş bir substrat yerleştirilerek aradaki farkın gözlenmesi amaçlanmıştır. Her iki malzemenin de kaplandığı görülmüştür. Şekil 4.1 ve şekil 4.2’de sırasıyla 1 ve 2 numaralı deneylere ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.1’den görüldüğü gibi üst yüzeyde KNT gözlenmemiştir. Ancak örneğin kenarlarında 500-800 nm’lik fiberler gözlenmiştir. Şekil 4.2’de ise oldukça az sayıda ve kısa fiberlerin bulunduğu görülmektedir.

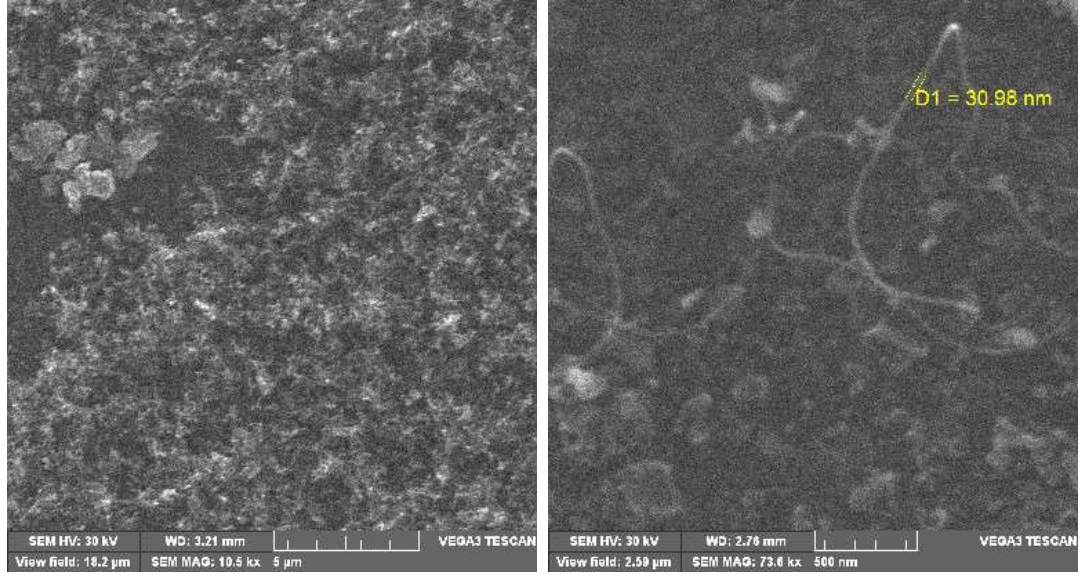


Şekil 4.1 1 numaralı deneye ait SEM görüntüleri



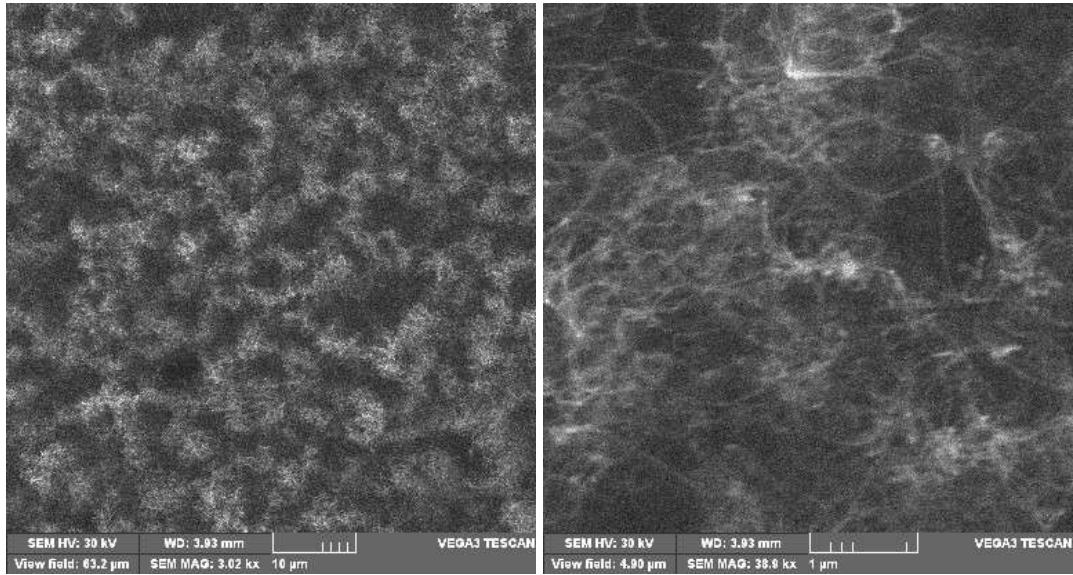
Şekil 4.2 2 numaralı deneye ait SEM görüntüleri

3 ve 4 numaralı deneylerde; toplam hacimsel akış hızı 500 sccm (ml/dakika) olduğu durumda karbon kaynağı asetilenin % 5 oranında (25 sccm) olacak şekilde akış hızları ayarlanmıştır. 3 numaralı deneyde reaksiyon süresi sonunda örneğin üzerinin siyah bir tabakayla kaplandığı gözlenmiştir. 4 numaralı deneyde ise asetilen sisteme gönderildiği anda örneğin ortasından kenarlara doğru yayılan bir kararma gözlenmiştir. Şekil 4.3'te 3 numaralı deneye ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi yaklaşık 30 nm çaplı KNT'lerden oluşan KNT ormanları mevcuttur.

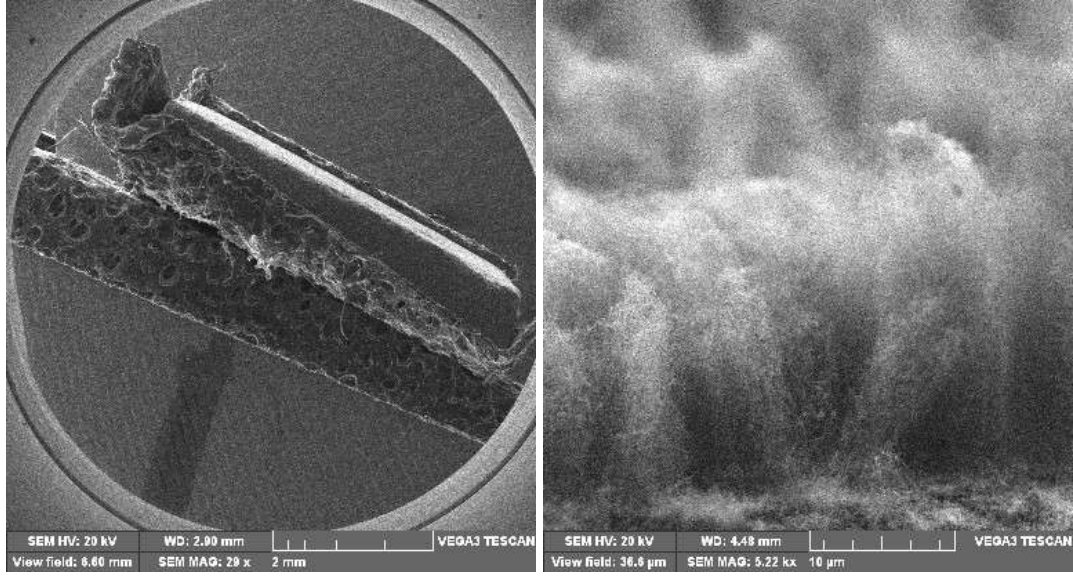


Şekil 4.3 3 numaralı deneye ait SEM görüntüleri

Şekil 4.4-4.5'te sırasıyla 4 numaralı numunenin üstten ve yandan görüntüleri verilmiştir. Her iki görüntüde de homojen dağılımlı KNT ormanları görülebilmektedir. KNT boyları 12 – 20 µm uzunluğundadır.

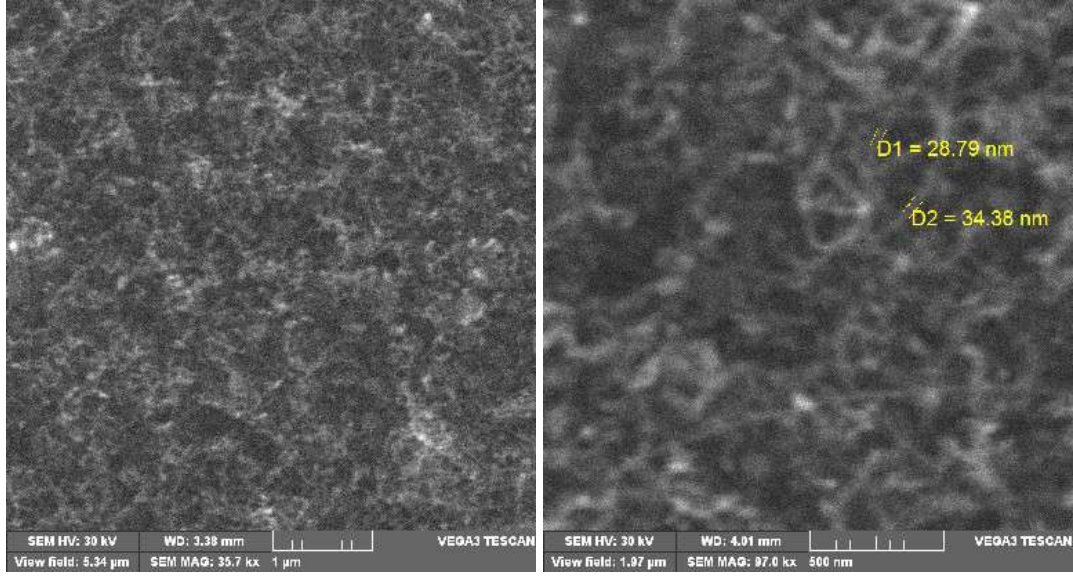


Şekil 4.4 4 numaralı deneye ait SEM görüntüleri



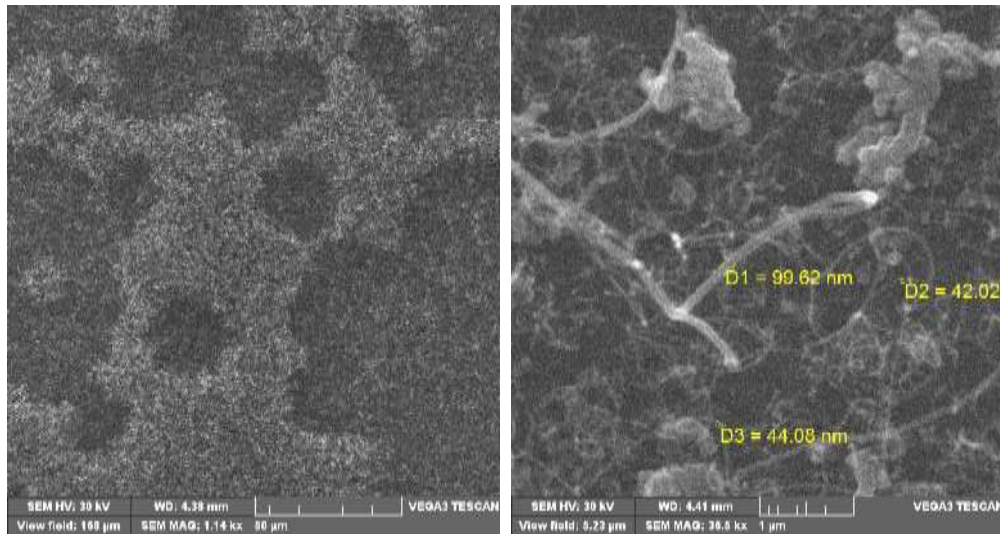
Şekil 4.5 4 numaralı deneye ait SEM görüntüleri (yan görünüş)

KNT ormanı oluşumuna hidrojenin etkisinin belirlenebilmesi için 4 numaralı deneydeki koşulların üretime uygun olduğu düşünülerek gaz akış hızları % 5 asetilen ve 200 sccm hidrojen olacak şekilde ayarlanarak 5. deney yapılmıştır. Fakat asetilen sisteme gönderildiğinde kararma gözlenmemiştir. Deneyin ikinci 5 dakikasında hidrojen kapatılmıştır. Kararma yine gözlenmediğinden argon akış hızı 475 sccm'ye ayarlanmıştır. Üçüncü 5 dakikada ise asetilen akış hızı 25 sccm'ye ayarlanmıştır. Bu deneyin başarısız olmasının sebebinin ilk 5 dakikada KNT oluşumunun tamamlanıp katalizörün deaktif olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.6'da 5 numaralı deneye ait görüntüler verilmiştir. Her ne kadar kararma görülmemiş olsa da KNT'lerin oluştuğu gözlenmiştir. Ancak, 4 numaralı deneydeki gibi KNT ormanı oluşmamıştır.

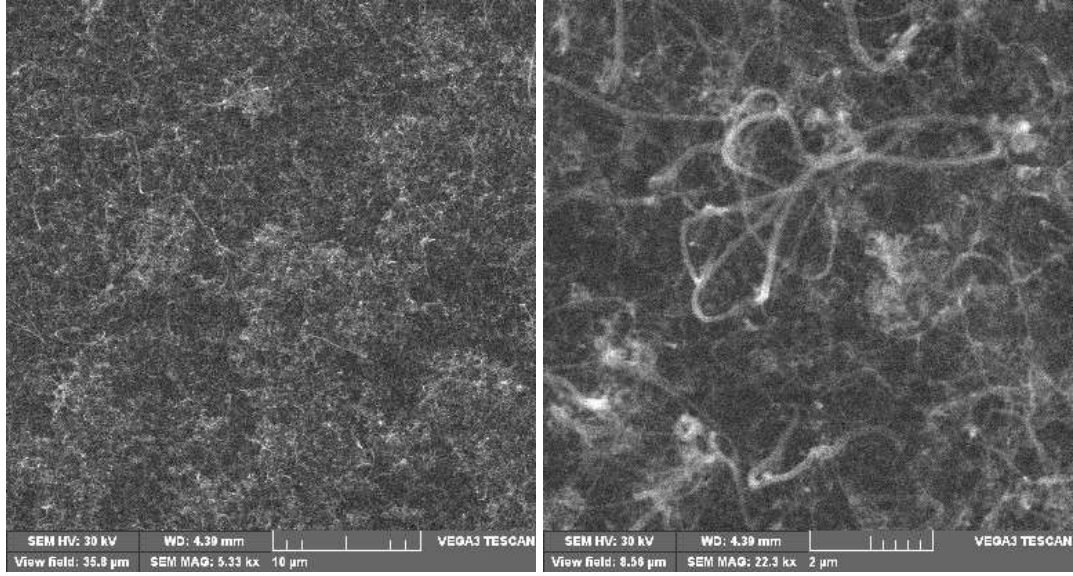


Şekil 4.6 5 numaralı deneye ait SEM görüntüleri

Taban malzeme etkisini incelemek amacıyla laboratuvarımızda bulunan KNT üretimine uygun farklı taban malzemelerle deneyler yapılmıştır. 6 ve 7 numaralı deneyde ısıtıcı plakadan kırılan yüksek katkılı silika parçaları taban malzeme olarak kullanılmıştır. Bu deneylerde asetilen sisteme gönderildiğinde ani bir kararma gözlenmemiştir. Şekil 4.7-4.8’de sırasıyla 6 ve 7 numaralı deneylere ait SEM görüntüleri verilmiştir. Her iki numunede de KNT ormanlarının olduğu görülmektedir. Bununla birlikte Al ve Fe kaplı taban malzeme kullanılan 7. deneyde daha homojen bir görüntü elde edilmiştir.

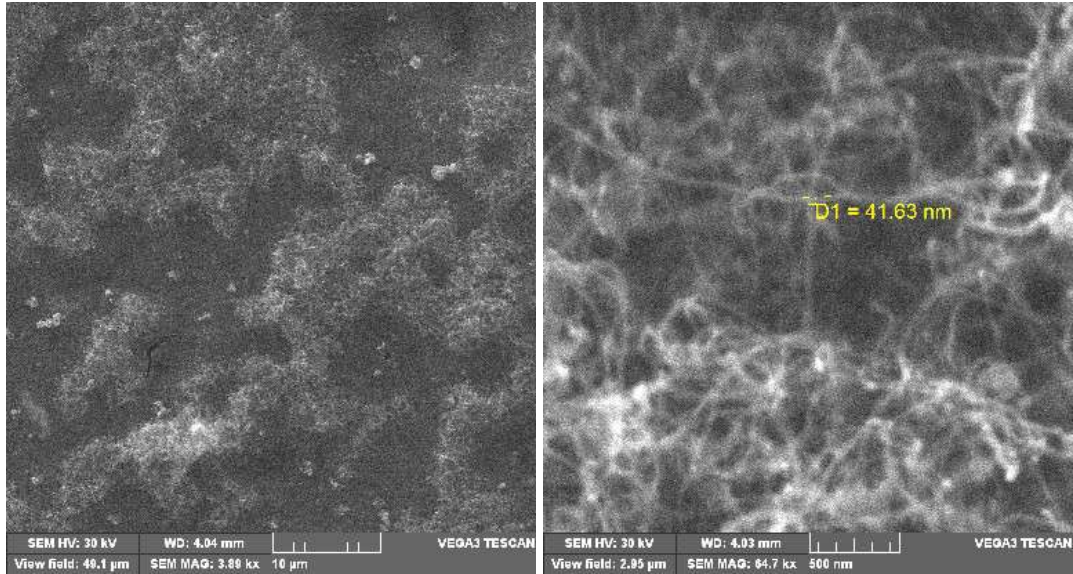


Şekil 4.7 6 numaralı deneye ait SEM görüntüleri



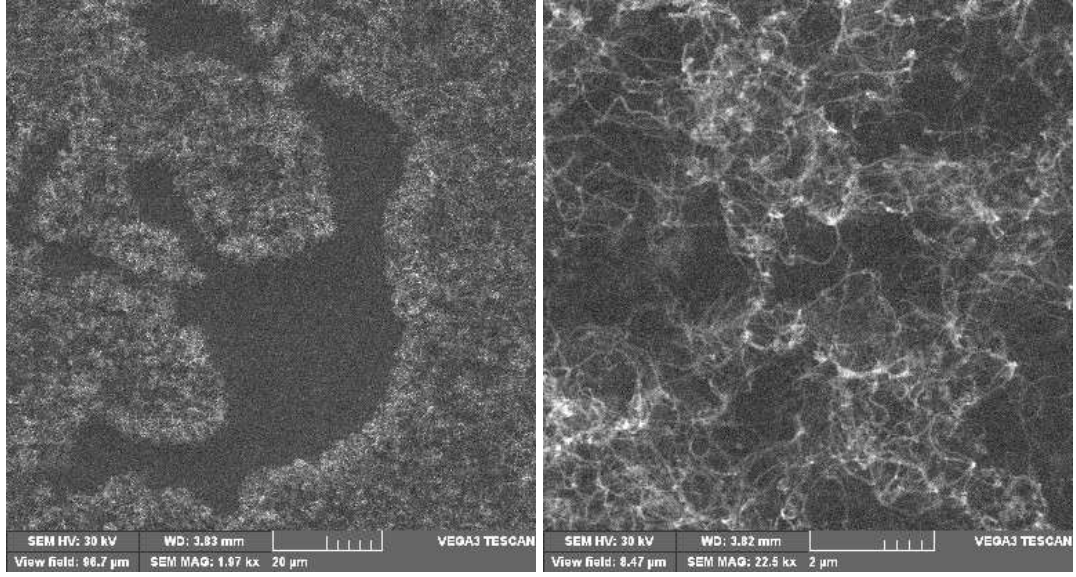
Şekil 4.8 7 numaralı deneye ait SEM görüntüleri

Daha uygun koşulların belirlenebilmesi için başarılı sayılabilecek 4 numaralı deneyin tekrarı 8 numaralı deneyde yapılmıştır. Fakat reaksiyon başlatıldığında ani bir kararına gözlenmemiştir. Şekil 4.9'da 8 numaralı deneye ait SEM görüntüleri verilmiştir. KNT ormanı yapısı gözlenmiştir. Aynı şartlarda gerçekleştirilen 5 numaralı deneyle karşılaştırıldığında, hidrojenin olmadığı 8 numaralı deneyde KNT orman yapılarının daha belirgin olduğu gözlenmiştir.

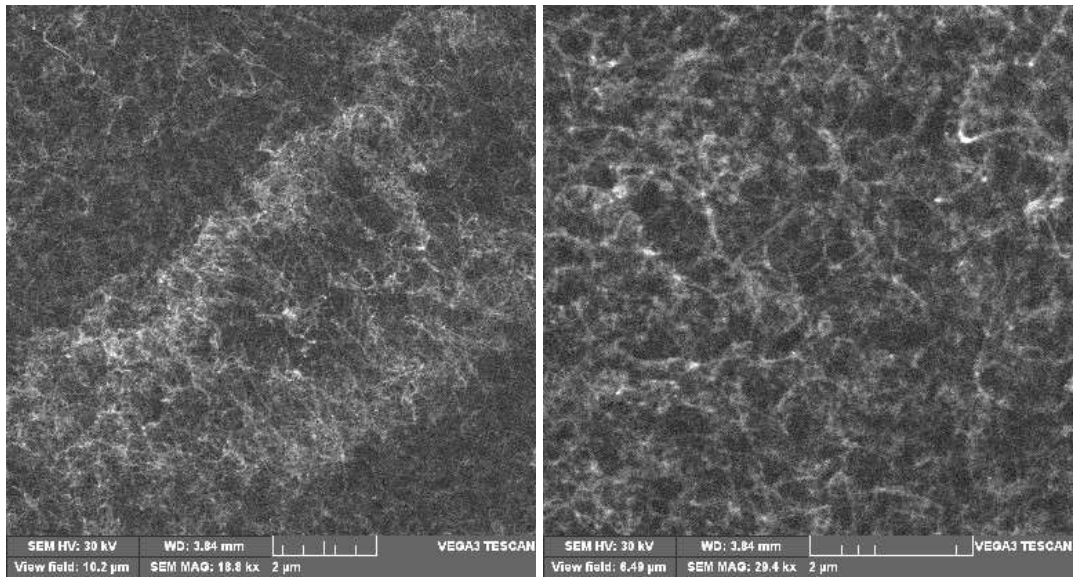


Şekil 4.9 8 numaralı deneye ait SEM görüntüleri

9 ve 10 numaralı deneylerde taban malzeme olarak kaynaşık (fused) silika kullanılmıştır. Al ve Fe kaplı taban malzeme ile yapılan 10 numaralı deneyde daha homojen ve kadife görünümünde bir yapı elde edilmiştir. Şekil 4.10-4.11’de sırasıyla 9 ve 10 numaralı deneylere ait SEM görüntüleri verilmiştir. Her iki görüntüde de oldukça çok miktarda KNT üretiminin gerçekleştirildiği görülmektedir.

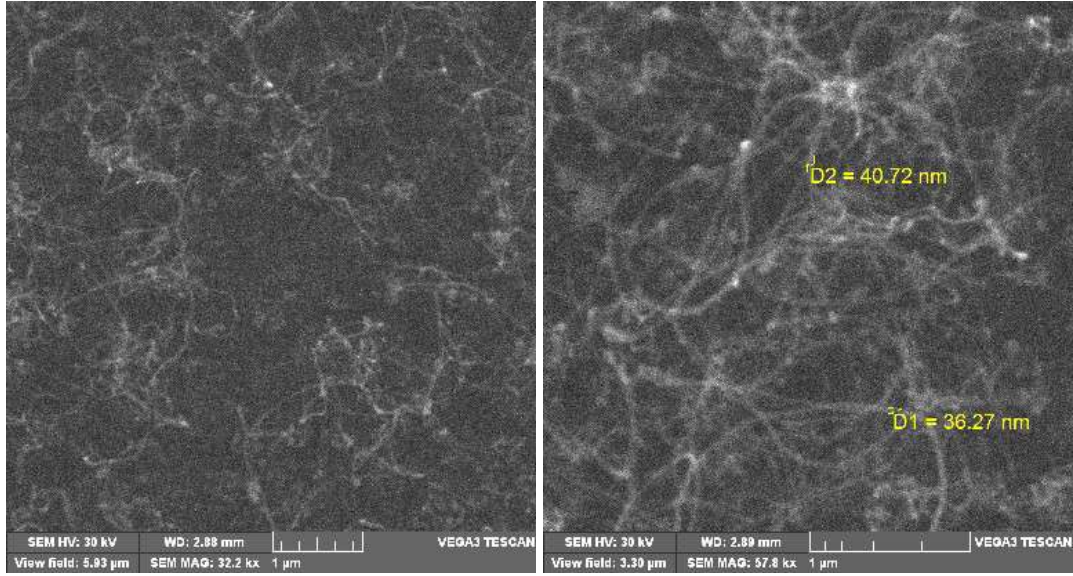


Şekil 4.10 9 numaralı deneye ait SEM görüntüleri

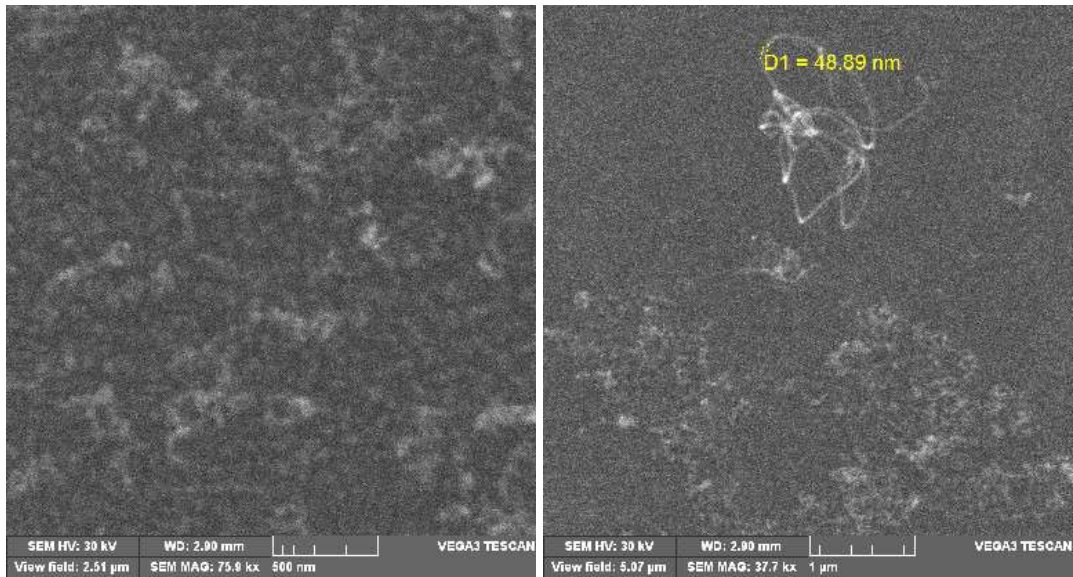


Şekil 4.11 10 numaralı deneye ait SEM görüntüleri

11 ve 12 numaralı deneylerde ise taban malzeme olarak silika kullanılmıştır ve taban malzemelerin yüzeyinde hiçbir ürün oluşmamış gibi bir görünüm gözlenmiştir. Şekil 4.12-4.13'te sırasıyla 11 ve 12 numaralı örneklerle ait SEM görüntüleri verilmiştir. Çıplak gözle her iki numune de benzer görüne de, SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi 11 numaralı deneydeki KNT sayısı 12 numaralı deneyde oluşandan çok daha fazladır.



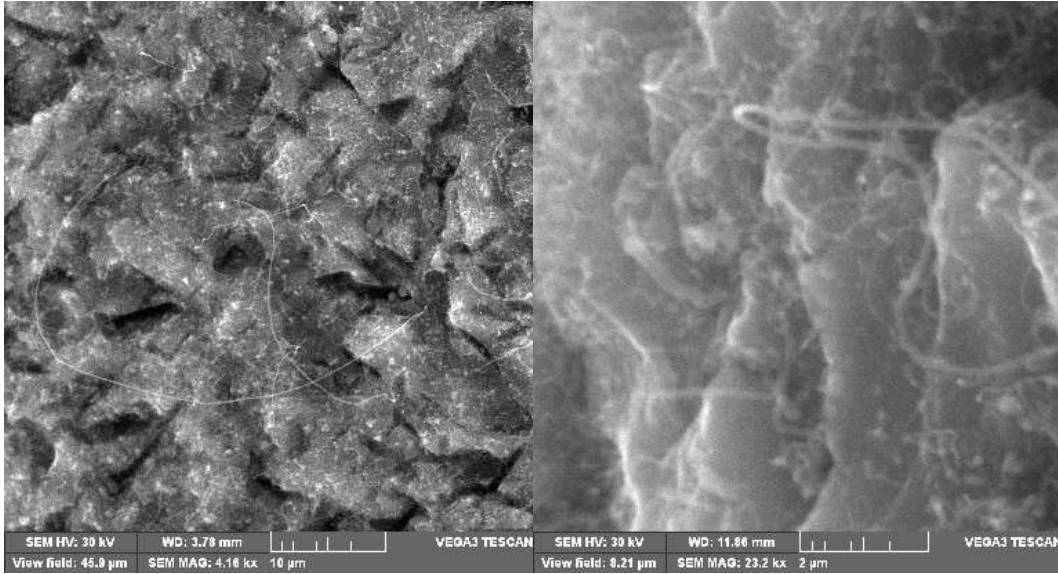
Şekil 4.12 11 numaralı deneye ait SEM görüntüleri



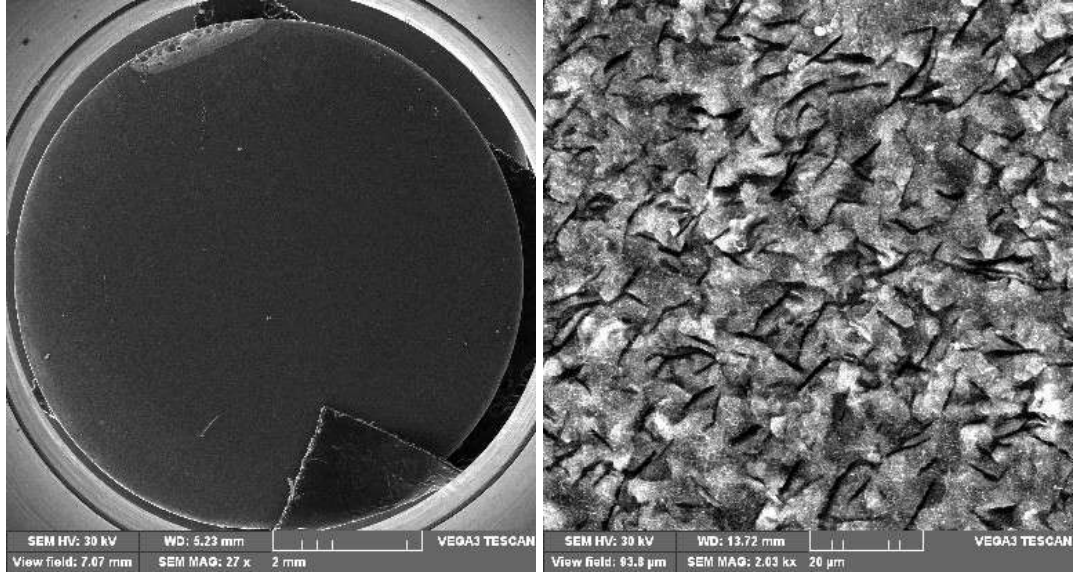
Şekil 4.13 12 numaralı deneye ait SEM görüntüleri

Yapılan deneylere ve elde edilen sonuçlara bakıldığında 820°C’de asetilenin taban malzeme yüzeyine ulaşmadan parçalandığı düşünülmüştür. Literatürde görülen çalışmalarda karbon kaynağı olarak etilen kullanıldığında daha uzun KNT’ler elde edildiği görülmüştür. Bu nedenle 700°C’de reaksiyon ortamına hidrojen gönderilerek etilene benzer bir ortam oluşturulmaya çalışılarak deneyler yapılmıştır. Bu koşullarda yapılan 15,16,17 ve 18 numaralı deneylerde taban malzeme yüzeylerinde hiçbir siyahlaşma gözlenmemiş ve bu sebeple SEM analizi yapılmamıştır. 700°C’nin KNT ormanı üretimi için uygun bir sıcaklık olmadığı tespit edilmiştir.

Farklı bir taban malzeme olarak kuvars kristal kullanılan 19 ve 20 numaralı deneylerde indirgeme için sıcaklık artırıldığında 19 numaralı örnek parçalanmıştır. Bu deneyler sonucunda kuvars kristalinin ani sıcaklık değişiminden etkilendiği görülmüştür. Şekil 4.14-4.15’te sırasıyla 20 numaralı deneye ve boş kuvars kristale ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi kuvars kristalin yüzeyinde çatlaklar olduğu gözlenmiştir. Bu durumun malzemenin asitle muamele edilmiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuç olarak KNT oluşumu gerçekleşse de kuvars kristallerin KNT ormanı üretimi için uygun bir taban malzeme olmadığına karar verilmiştir.

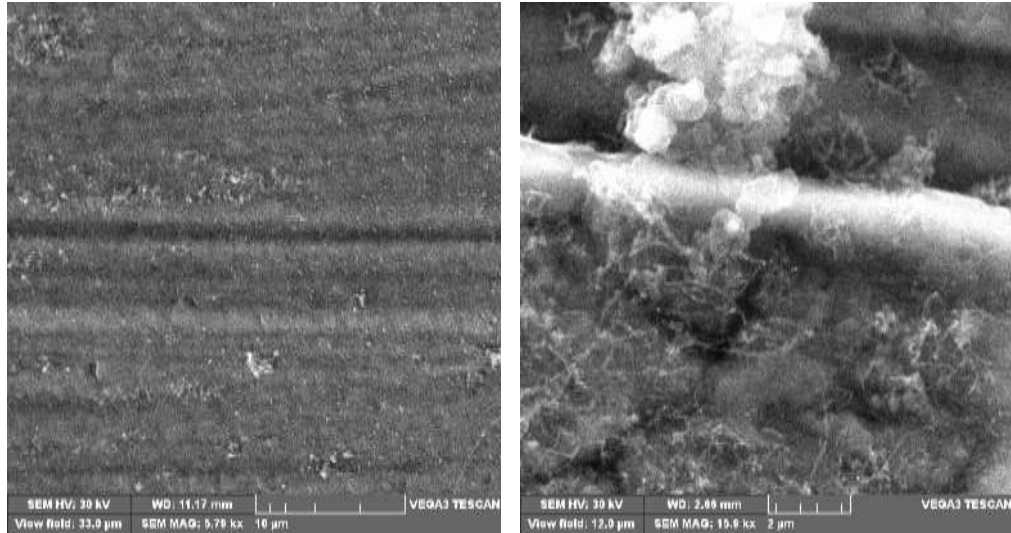


Şekil 4.14 20 numaralı deneye ait SEM görüntüleri



Şekil 4.15 Boş kuvars kristalin SEM görüntüleri

Taban malzeme olarak çelik kullanılan 21 numaralı deneyde indirgeme sırasında Al tabakasının çatlatılmasıyla ve çatlakların arasında kalan kısımlarda çeliğin yapısındaki demirden KNT üretimi yapıp yapılamayacağı denenmiştir. Şekil 4.16'da 21 numaralı deneye ait SEM görüntüleri verilmiştir. Argonun büyük molekül ağırlığına sahip olmasının büyümeyi zorlaştırabileceği düşünülerek deneylerin helyum ile tekrarlanmasına karar verilmiştir.



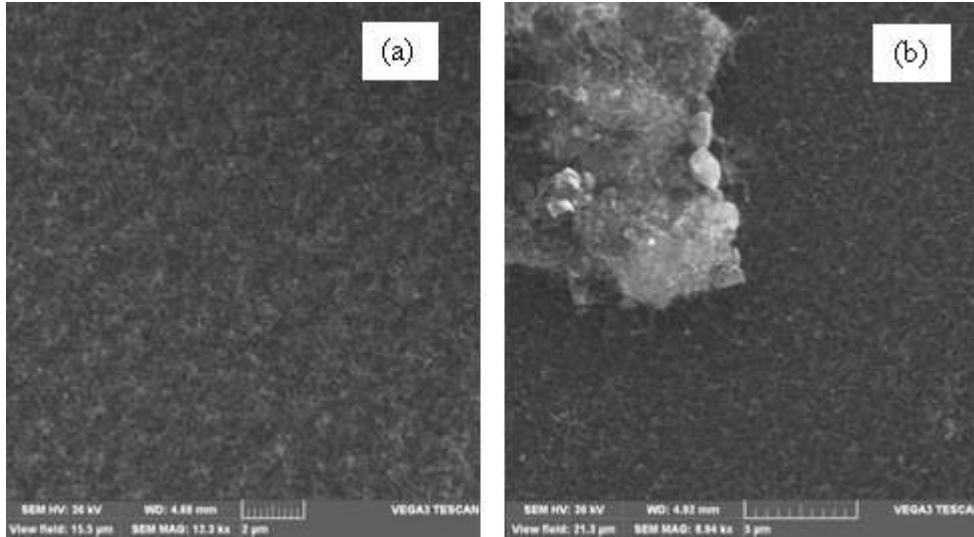
Şekil 4.16 21 numaralı deneye ait SEM görüntüleri

Yapılan bu deneyler sonucunda incelenen SEM görüntülerine göre en uygun tepkime ve indirgeme koşulları belirlenmiştir. Deneylerde indirgeme işlemi; 700°C, 30 dakika, 100 sccm inert gaz ve 200 sccm H₂ olacak şekilde belirlenmiştir. Çizelge 4.1’de uygun taban malzeme ve katalizör kaplama şekli için yapılan deneyler verilmiştir.

Çizelge 4.1 Taban malzeme ve uygun katalizör kaplama şeklinin belirlenmesi için yapılan deneylerin koşulları

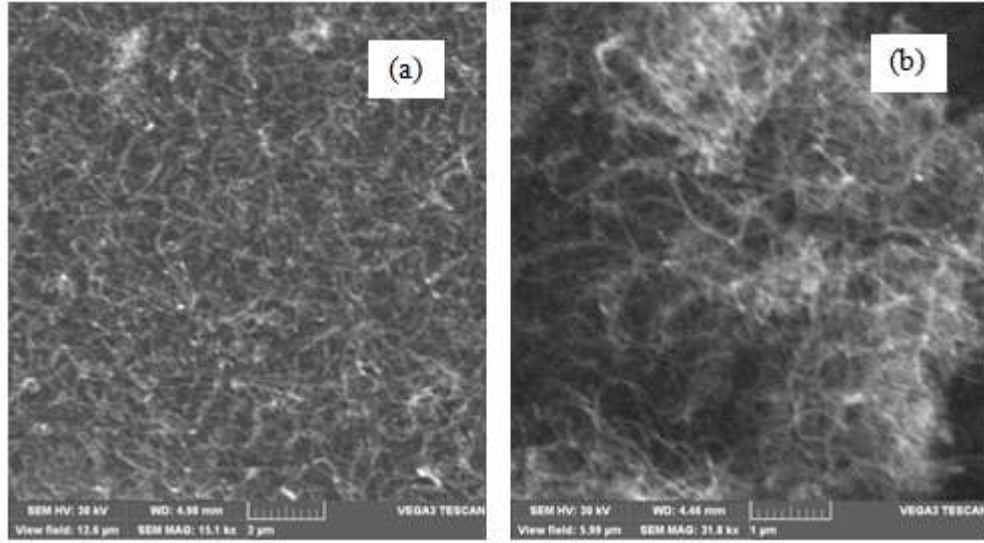
Deney No	Taban malzeme	Kaplama/ kalınlığı, nm	İndirgeme				Tepkime			
			Süre, min	Sıcaklık, °C	Gazlar	Akış hızı, sccm	Süre, min	Sıcaklık, °C	Gazlar	Akış hızı, sccm
26	Katkılı Si	Fe/8	30	700	He H ₂	100 200	90	820	He C ₆ H ₆	100 200 300 500 -
27	Katkılı Si	Al/43+Fe/8	30	700	He H ₂	100 200	90	820	He C ₆ H ₆	100 200 300 500 -
28	Katkılı Si	Fe/8	30	700	He H ₂	100 200	105	820	He H ₂ C ₂ H ₄	77 200 77
29	Katkılı Si	Al/43+Fe/8	30	700	He H ₂	100 200	105	820	He H ₂ C ₂ H ₄	77 200 77
30	Katkılı Si	Al/43+Fe/8	30	700	He H ₂	100 200	60	820	He H ₂ C ₂ H ₂	100 200 16
31	Kuvars	Al/43+Fe/8	30	700	He H ₂	100 200	60	820	He H ₂ C ₂ H ₂	100 200 16
32	Katkılı Si	Fe/8	30	700	He H ₂	100 200	60	820	He H ₂ C ₂ H ₂	100 200 16
33	Kuvars	Fe/8	30	700	He H ₂	100 200	60	820	He H ₂ C ₂ H ₂	100 200 16

Şekil 4.17’de 30 ve 31 numaralı deneyler, şekil 4.18’de 32 ve 33 numaralı deneyler sonucunda elde edilen SEM görüntüleri verilmiştir. Karbon kaynağı olarak kullanılan asetilen gazının, henüz birkaç mm uzunluğunda KNT ormanı üretimi sağlanamadığından uygun olmayabileceği düşünülmüş ve farklı karbon kaynaklarının beslenmesine karar verilmiştir. Öncelikle 26 ve 27 nolu deneylerde, benzen, helyum gazı ile kabarcıklandırılarak sisteme beslenmiş, sonuç alınamamıştır. 28 ve 29 nolu deneylerde de karbon kaynağı olarak etilen beslemesi yapılmış, yine KNT ormanı üretilenmemiştir. Sorunun karbon kaynağı cinsi ile ilgili olmadığı düşünülerek asetilen ile daha geniş kapsamlı bir tarama yapılmasına karar verilmiş, KNT ormanı üretilen şartların yakalanabileceği düşünülmüştür. Ancak öncelikle hangi taban malzemenin hangi katalizör kaplamasıyla kullanılacağına karar verilmesi gerekmiştir. Bu amaçla katkılı silisyum ve kuvars taban malzemelerin birer tanesi sadece Fe (32, 33), birer tanesi ise Al ve Fe kaplanmıştır (30, 31). SEM analizleri sonucunda, tüm numunelerde KNT gözlenmiştir. Ancak Al + Fe kaplamanın olduğu katkılı silisyum ve kuvarsta KNT yapılarının daha homojen olduğu tespit edilmiş ayrıca, katkılı silisyumda daha düzenli KNT oluşumu gözlenmiştir. Bu sebeple bundan sonra yapılacak deneylerde katkılı silisyum kullanılmasına karar verilmiştir.



Şekil 4.17 Çizelge 4.1’de koşulları verilen deneylerin SEM görüntüleri

a. 30 numaralı deney, b. 31 numaralı deney



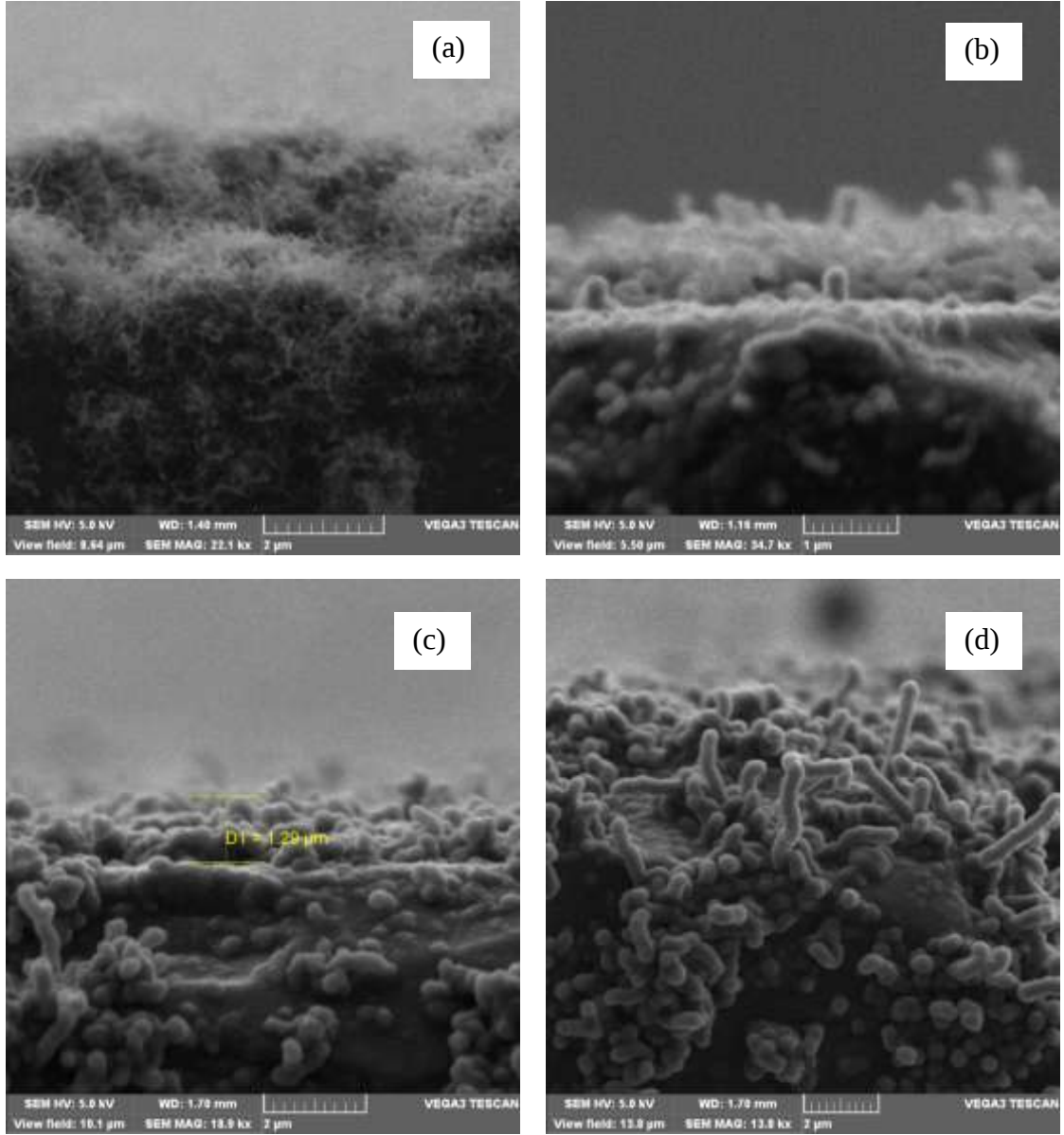
Şekil 4.18 Çizelge 4.1’de koşulları verilen deneylerin SEM görüntüleri

a. 32 numaralı deney, b. 33 numaralı deney

Çizelge 4.2’de koşulları verilen A.1-A.4 deneylerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde asetilen derişimi %5’ten %10’a arttırıldığında üretilen KNT’lerin çaplarında büyük bir artış görülmüştür (Şekil 4.19). Bu durum %15-%20’lik deneylerde de görülmektedir. Bu sonuç KNT’lerin üretiminde istenmeyen bir durumdur ve üretilen KNT’lerin çapı arttıkça nanofiber oluşumu gerçekleşmiş olabilir. Bu nedenle yaptığımız bu çalışma sonucunda amacımıza en uygun derişimin %5 C_2H_2 olduğunu belirlenmiştir.

Çizelge 4.2 Besleme akımındaki karbon kaynağı derişiminin büyümeye etkisinin incelenmesi için yapılan deneylerin koşulları

Deney No	% C_2H_2	$Q_{C_2H_2}$,sccm	Q_{H_2} ,sccm	Q_{He} ,sccm
A.1	5	25	200	275
A.2	10	50	200	250
A.3	15	75	200	225
A.4	20	100	200	200



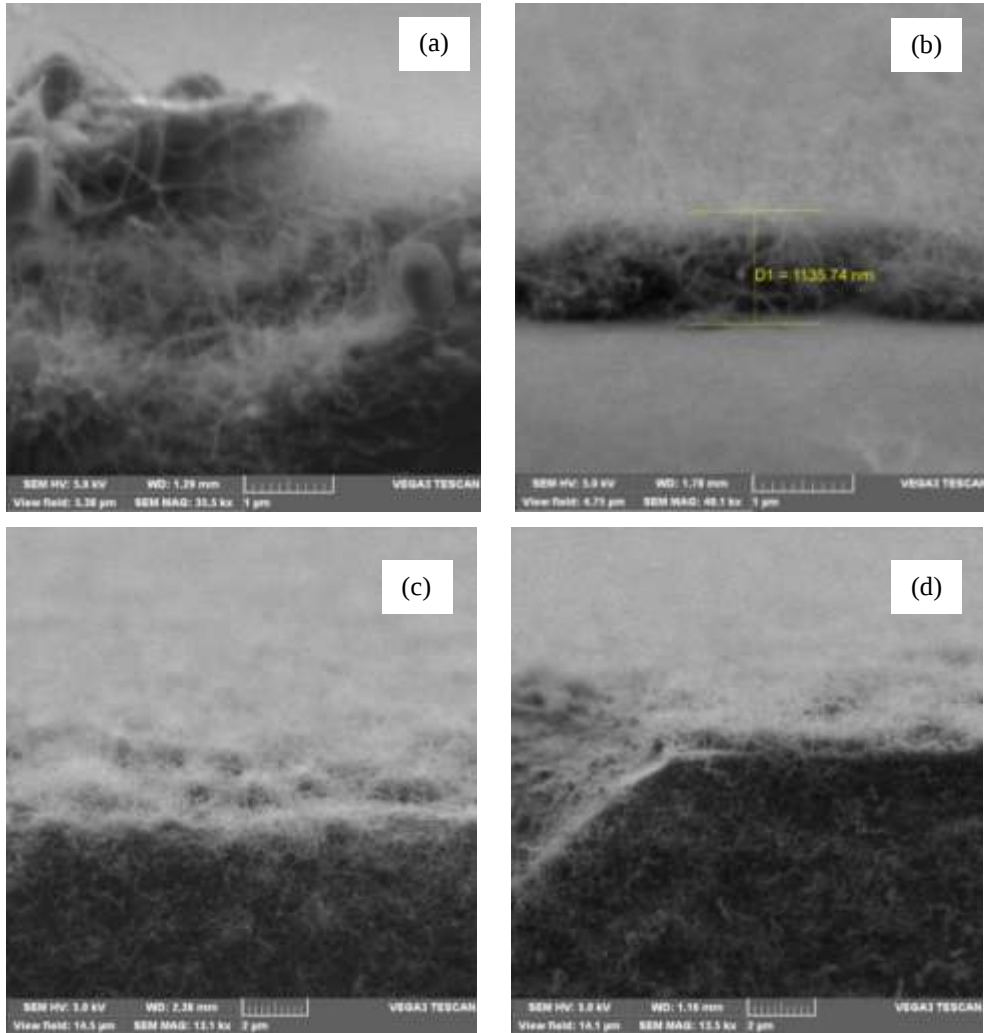
Şekil 4.19 Çizelge 4.2’de koşulları verilen deneylere ait SEM görüntüleri

a. A.1 deneyi, b. A.2 deneyi, c. A.3 deneyi, d. A.4 deneyi

Besleme akımındaki karbon kaynağı derişiminin artmasıyla KNT üretiminin olumsuz etkilendiğini ve %5 C_2H_2 derişiminde en uygun üretim koşulu olduğu belirlenmiştir. Bu durum %5-%20 C_2H_2 derişimleri arasında geçerli olmuştur. Bu nedenle %1-%4 C_2H_2 derişimlerinde deneyler yapılarak daha düşük derişimlerin uygunluğu tartışılmıştır. Bu çalışmada yapılan deney koşulları çizelge 4.3’te ve elde edilen SEM görüntüleri şekil 4.20’de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Besleme akımındaki karbon kaynağı derişiminin büyümeye etkisinin incelenmesi için yapılan deneylerin koşulları

Deney No	%C ₂ H ₂	Q C ₂ H ₂ , sccm	Q H ₂ , sccm	Q He, sccm
B.1	1	5	200	295
B.2	2	10	200	290
B.3	3	15	200	285
B.4	4	20	200	280



Şekil 4.20 Çizelge 4.3'te koşulları verilen deneylere ait SEM görüntüleri

a. B.1 deneyi, b. B.2 deneyi, c. B.3 deneyi, d. B.4 deneyi

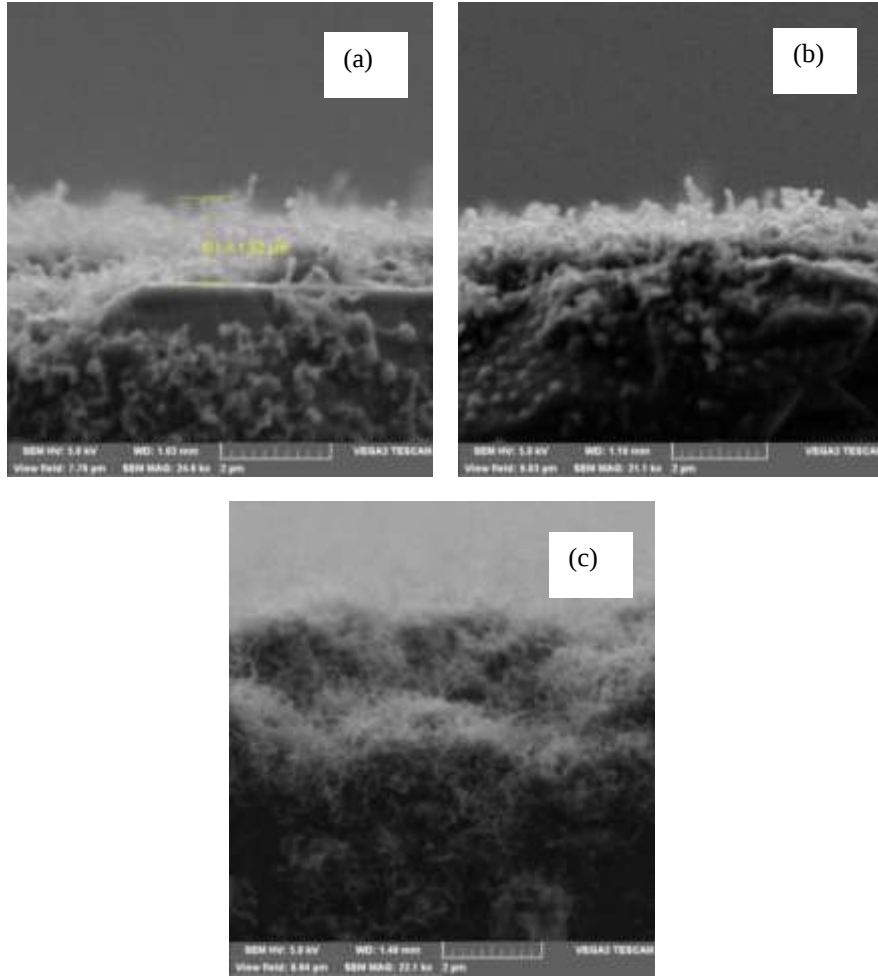
Bu görüntüler incelendiğinde deneyler arasındaki asetilen derişimi yüzdeleri birbirine çok yakın olduğundan üretilen KNT'ler arasında fark gözlenmemiştir.

Yapılan bu çalışmalar sonucunda beslemedeki karbon kaynağı derişiminin değiştirilmesiyle üretilen KNT'lerin etkilendiği görülmüştür. Karbon kaynağı derişimi değiştirildiğinde H_2/C_2H_2 oranı değiştirilmektedir. Bu orandaki derişimin üretilen KNT'lere olan etkisinin incelenmesi için deneyler yapılmıştır. Bu amaçla daha önce yapılan A.1 ve A.2 deneylerinin sonuçlarıyla karşılaştırabilmek adına A.2' deneyi tasarlanmıştır ve bu deneylerin koşulları çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 Besleme akımındaki karbon kaynağı derişiminin derişimi ile derişen H_2/C_2H_2 oranının büyümeye etkisinin incelenmesi için yapılan deneylerin koşulları

Deney No	% C_2H_2	$Q_{C_2H_2}$, sccm	Q_{H_2} , sccm	Q_{He} , sccm
A.2'	10	25	200	25
A.1	5	25	200	275
A.2	10	50	200	250

Yapılan bu çalışma sonucunda elde edilen SEM görüntüleri şekil 4.21'de verilmiştir. bu görüntüler incelendiğinde A.2' ve A.2 deneyleri sonucunda üretilen KNT'lerin birbirinden çok farklı olmadığı ve yine en uygun sonuçların %5 C_2H_2 derişiminde yapılan A.1 deneyinde olduğu görülmüştür.



Şekil 4.21 Çizelge 4.4’te koşulları verilen deneylere ait SEM görüntüleri

a. A.2’ deneyi, b. A.2 deneyi, c. A.1 deneyi

Katalizör kalınlığının etkisinin incelenmesi amacıyla iki deney gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.5). Deney sonucunda 108 nm Fe kaplaması yapılmış taban malzeme üzerinde çok az karbon çökelişi olduğundan, Fe kaplamasının ince yapılması gerektiği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.5 C1 ve C2 deneylerinin koşulları

Deney No	Taban malzeme	Kaplama / kalınlığı, nm	İndirgeme				Tepkime			
			Süre, dk.	Sıcaklık, °C	Gazlar	Akış hızı, sccm	Süre, dk.	Sıcaklık, °C	Gazlar	Akış hızı, sccm
C1	Katkılı Si	Al/43+Fe /2	30	700	He H ₂	120 150	60	800	He H ₂ C ₂ H ₂	275 200 25
C2	Katkılı Si	Al/43+Fe /108	30	700	He H ₂	100 200	60	800	He H ₂ C ₂ H ₂	275 200 25

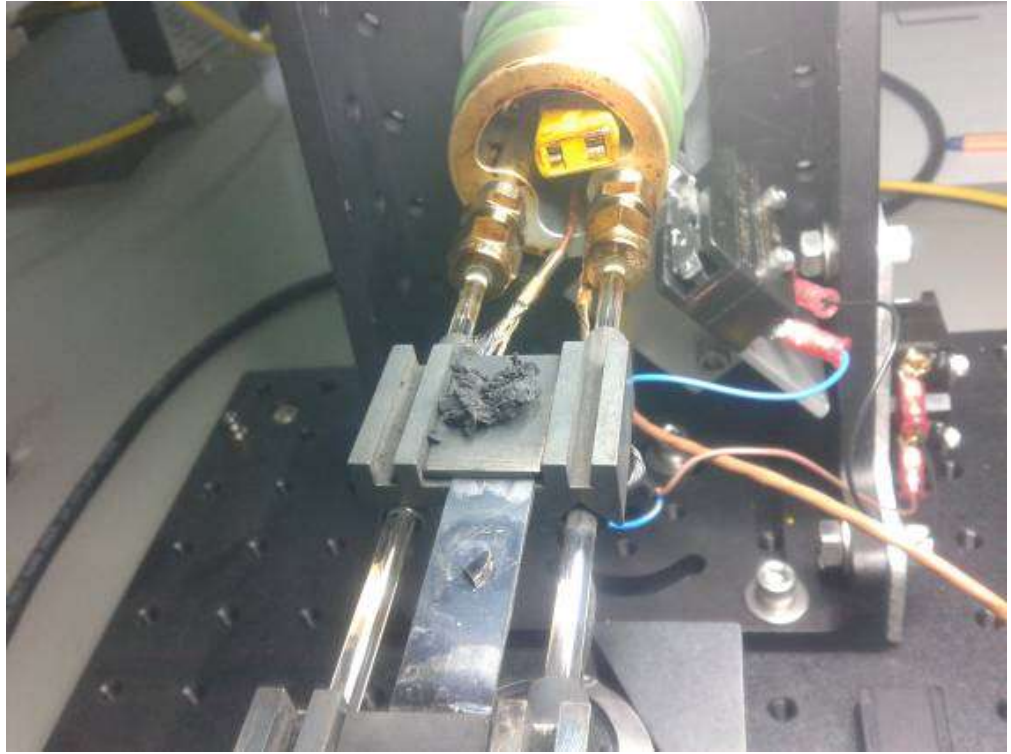
Deney süresinin uzatılmasıyla KNT ormanı üretilebileceğinden yola çıkılarak iki deney gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.6). Burada Fe kaplaması sırasında numunelerden birinin üzerine 400 mesh TEM gridi yerleştirilmiş, bir desen oluşturarak kütle aktarım kısıtlamalarını en aza indirmek amaçlamıştır. 12 saatlik tepkime süresi sonucunda KNT ormanı üretilmemiştir.

Çizelge 4.6 D1 ve D2 deneylerinin koşulları

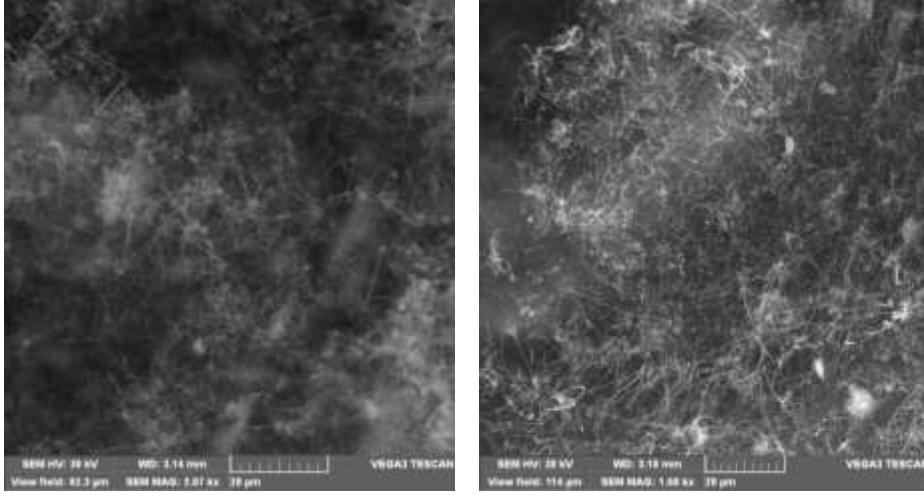
Deney No	Taban malzeme	Kaplama/ kalınlığı, nm	İndirgeme				Tepkime			
			Süre, dk.	Sıcaklık, °C	Gazlar	Akış hızı, sccm	Süre, dk.	Sıcaklık, °C	Gazlar	Akış hızı, sccm
D1	Katkılı Si	Al/43+Fe/2	30	700	He H ₂	120 150	720	800	He H ₂ C ₂ H ₂	275 200 25
D2	Katkılı Si	Al/43+Fe/2+ TEM gridi	30	700	He H ₂	100 200	720	800	He H ₂ C ₂ H ₂	275 200 25

Deneyler gerçekleştirilirken, ısıtıcı plakanın çatladığı tespit edilmiştir. Isıtıcı tablanın parçaları sökülürken plakayı sabitleyen vidaların sökülmesinde zorluklar meydana gelmiştir. Vidaların yuvalarına kaynadığı düşünülmüş, vidaların biri sökülürken kırılmıştır. Ancak sistemle birlikte yedek vida temin edilmediği için laboratuvarımızda

bulunan bir vida takılmıştır. Bu işlemden sonra gerçekleştirilen deney sırasında taban malzeme üzerinde hiç kararma olmayıp, vida üzerinde yaklaşık 1 cm uzunluğunda bir orman yapısı olduğu görülmüştür (Şekil 4.22). Vidanın üzerinden alınan numunelerin SEM görüntülerinde bol miktarda KNT bulunmaktadır (Şekil 4.23). Bununla birlikte KNT çapları 100 – 300 nm aralığında değişmektedir. Bu aşamaya kadar yapılan deneylerin hepsinde Fe kaplamaları piyasadan temin edilen demir ile gerçekleştirilmiştir. Bundan sonraki deneylerde saf Fe kaplaması yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.22 Vida üzerinde büyüyen KNT ormanı



Şekil 4.23 Vidanın üzerinden alınan numunelerin SEM görüntüleri

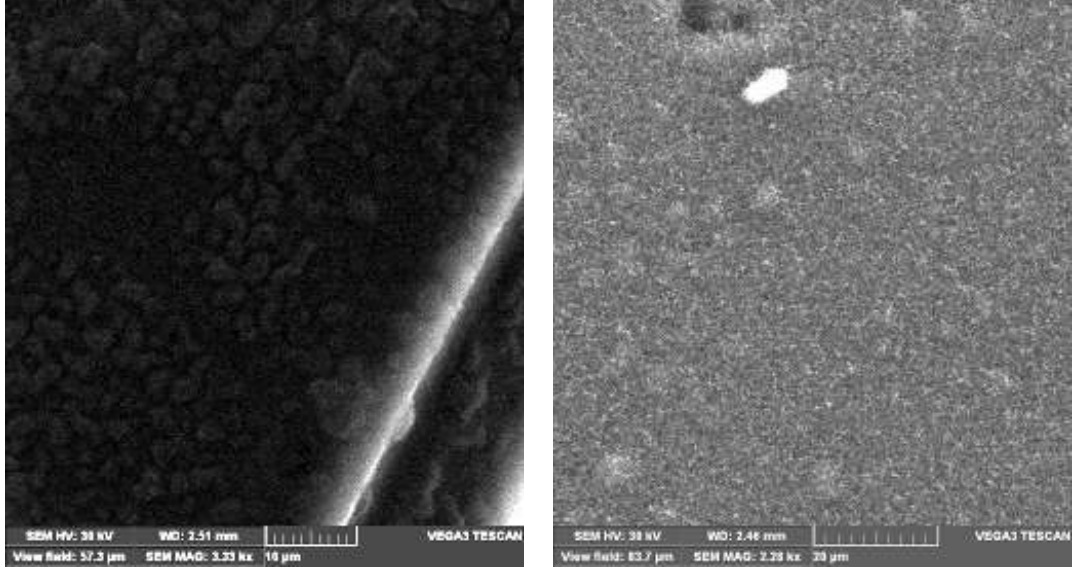
Gerçekleştirilen deneyler sırasında karşılaşılan sorunlardan biri de, reaktörde akışın düzgün olmamasıdır. Bazı deneylerde reaktör basıncının arttığı da gözlenmiştir. Bu durumun çıkış hattının çok uzun olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Laboratuvar imkânlarının elvermemesinden dolayı çıkış hattının kısaltılması mümkün olmamıştır; ancak, çıkış hattına vakum pompası ve baypaslı vakum regülatörü bağlanarak bu sorun ortadan kaldırılmış ve deneylerin sabit basınçta yapılması sağlanmıştır.

Sistemdeki ve kaplamadaki sorunların giderilmesinden sonra saf Fe kaplaması ile D1 şartlarında bir deney daha gerçekleştirilmiş ancak KNT ormanı üretilenmemiştir. Bunun üzerine farklı katalizör kombinasyonlarının denenmesiyle KNT ormanının üretilebileceği düşünülmüştür. Bu amaçla Al, Fe, Co ve Ni kaplamalarının çizelge 4.7’de verilen farklı kombinasyonları gerçekleştirilmiştir.

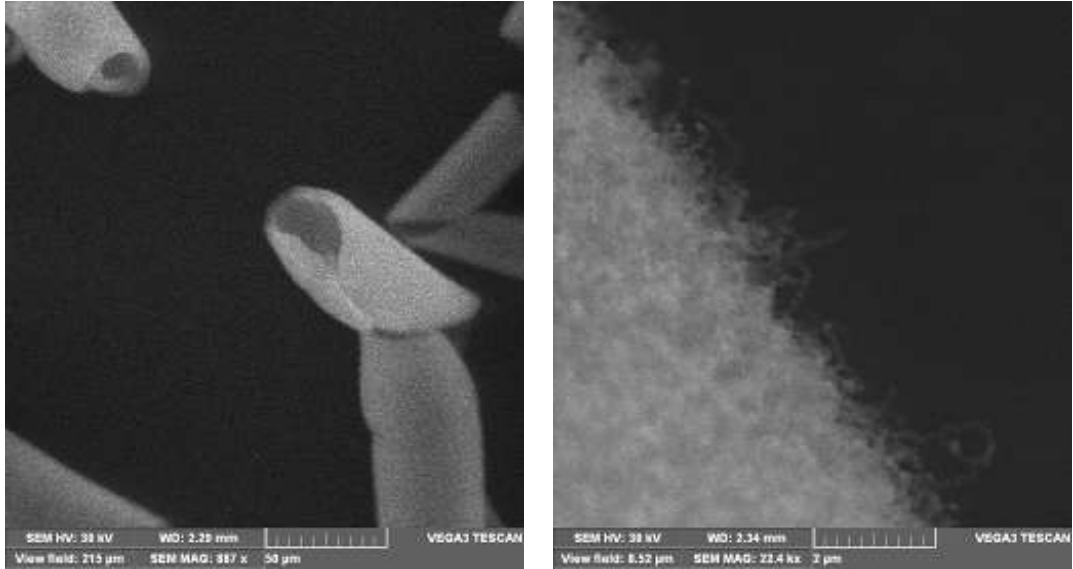
Çizelge 4.7 Al, Fe, Co ve Ni kaplamaları koşulları

Taban kaplama	Üst kaplama
Al	Fe
	Co
	Ni
Fe	Al
	Co
	Ni

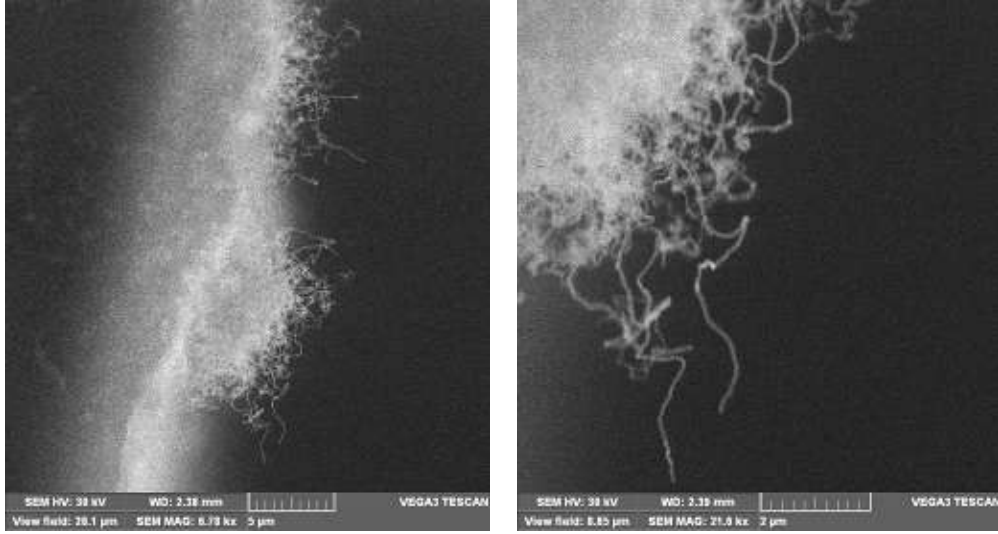
Bu kaplamalar üzerinde gerçekleştirilen deneylerin SEM görüntüleri şekil 4.24 - 4.27’de verilmiştir. En homojen KNT yapıları Al taban kaplamasıyla gerçekleştirilmiştir. Taban kaplama Fe olduğunda ise KNT üretimi gerçekleştirilmiş ancak oluşan KNT’ler düzensiz yapıdadır.



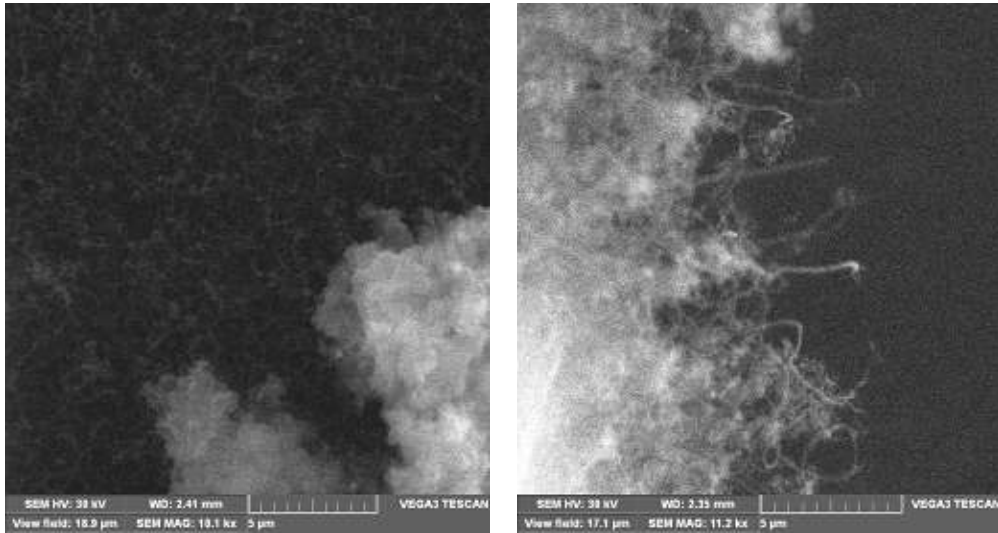
Şekil 4.24 Al/Co katalizör üzerinde büyütülen KNT’lerin SEM görüntüleri



Şekil 4.25 Al/Ni katalizör üzerinde büyütülen KNT’lerin SEM görüntüleri



Şekil 4.26 Fe/Co katalizör üzerinde büyütülen KNT'lerin SEM görüntüleri



Şekil 4.27 Fe/Ni katalizör üzerinde büyütülen KNT'lerin SEM görüntüleri

Yapılan bir makale incelemesinde, CVD sistemine beslenen gazların bir ön ısıtıcıdan geçirilmesiyle daha yüksek KNT ormanları üretiminin gerçekleştirilebileceği bilgisine ulaşılmıştır (Nessim vd. 2011). Bu işlemin tekrarlanabilir olup olmadığını anlamak için beslenen gazlar reaktöre girmeden önce tüp fırın içerisine yerleştirilmiş 6 mm dış çaplı 50 cm uzunluğundaki kuvars borudan geçirilmiştir. Tüp fırın sıcaklığı 800°C'a ayarlanmıştır. Ön ısıtıcı ile gerçekleştirilen P1 – P4 deneylerinin koşulları çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8 P1 – P4 deneylerinin koşulları

Deney No	Taban malzeme	Kaplama/kalınlığı, nm	İndirgeme				Tepkime			
			Süre, dk.	Sıcaklık, °C	Gazlar	Akış hızı, sccm	Süre, dk.	Sıcaklık, °C	Gazlar	Akış hızı, sccm
P1	Katkılı Si	Al/43+Fe/8	20	700	He H ₂	120 150	30	800	He H ₂ C ₂ H ₂	275 200 25
							25	950	He H ₂ C ₂ H ₂	275 200 100
							7	800	He H ₂ C ₂ H ₂	275 200 100
							13	800	He H ₂ C ₂ H ₂	275 50 100
P2	Katkılı Si	Al/43+Fe/8+saf Fe (130 mm)	15	700	He H ₂	100 200	45	950	He H ₂ C ₂ H ₂	275 200 25
P3.1	Katkılı Si	Al/43+Fe/8	30	700	He H ₂	100 200	45	950	He H ₂ C ₂ H ₂	275 200 25
P3.2	Katkılı Si	Fe/8	30	700	He H ₂	100 200	45	950	He H ₂ C ₂ H ₂	275 200 25
P4.1	Katkılı Si	Fe(130 mm)	30	700	He H ₂	100 200	45	950	He H ₂ C ₂ H ₂	275 200 25
P4.2	Katkılı Si	Fe(130 mm)+Ni(60 mm)	30	700	He H ₂	100 200	45	950	He H ₂ C ₂ H ₂	275 200 25

Çizelge 4.8’de “Kaplama/kalınlığı, nm” sütununda, diğer deney koşullarından farklı olarak parantez içinde örneğin, 130 mm değeri verilmiştir. Bu değer, magnetron zemininden olan yüksekliği ifade etmektedir. Bu 130 mm değeri magnetrona en yakın noktadır ve en kalın kaplama burada oluşmaktadır. Gerçekleştirilen deneylerden P1, P3.1 ve P3.2’de KNT ormanı oluşmamış, P2, P4.1 ve P4.2’de KNT ormanları meydana gelmiştir. Buradaki fark KNT ormanı oluşan taban malzemelerin katalizör kaplamalarının diğerlerine göre daha kalın olmasıdır. Literatürde en çok 1 – 10 nm mertebesinde katalizör kaplamaları gerçekleştirildiği bilinse de, saçtırma ile

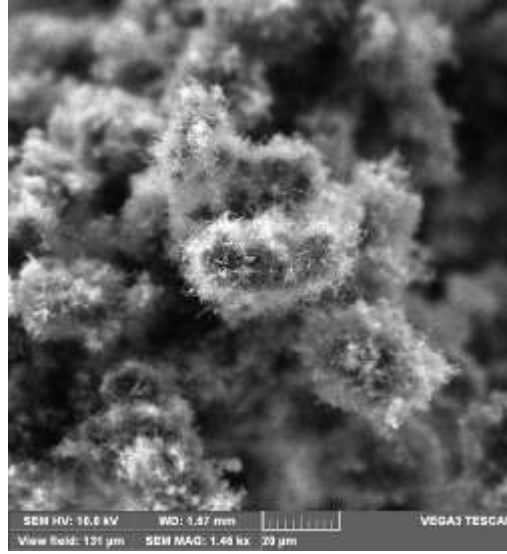
gerçekleştirilen kaplamalarda, metal malzemenin yüzeye çok iyi tutunduğu bu sebeple KNT'lerin yüzeyden kalkmadığı düşünülmektedir. P4.1 numunesinde ilk 4 dakika için KNT demetleri gözle görülebilecek seviyeye ulaşmış, ancak yüzeyde tutunamayıp, taban malzeme üzerinden reaktör tabanına düşmüştür. P4.2 numunesinde ise daha yavaş bir büyüme gerçekleşmiş ve büyüme 15. dakikada durmuştur.

Ön ısıtıcı yardımıyla KNT ormanı oluşumu sağlanmış olsa da, ön ısıtıcı olmadan, kalın katalizör kaplamaları yapılarak orman üretilebileceği düşünülmüştür. Bu amaçla katalizör kalınlıkları, indirgeme süresi ve indirgeme sıcaklığının göz önünde bulundurularak yapılması düşünülen ayrıntılı deney seti EK 3 çizelge 1-2'de verilmiştir. Tüm deneylerde, tepkime sıcaklığı 950°C, tepkime süresi 30 dakika, helyum, hidrojen ve asetilen akış hızları sırasıyla 275, 200 ve 25 sccm olarak planlanmıştır.

Gerçekleştirilmesi planlanan deneylerin sadece Fe kaplamalı olanları yapılabilmektedir. Bu deneyler sırasında da ısıtıcı plaka sürekli olarak kırılmıştır. Bunun sebebinin ısıtıcı plakanın uzun süre 950 °C sıcaklığa dayanamaması olduğu düşünülmektedir. Gerçekleştirilebilen deneylerin hiçbirinde KNT ormanı oluşturulamamıştır. Bu sebeple saçtırma ile kaplama yönteminden farklı olarak nikel tozu seramik bir küvetin içine yerleştirilerek ısıtıcı plakanın üzerine yerleştirilmiştir. Tepkime sıcaklığı 950°C, tepkime süresi 30 dakika, helyum, hidrojen ve asetilen akış hızları sırasıyla 275, 200 ve 25 sccm olarak gerçekleştirilen deney sonucunda üretilebilen en uzun KNT ormanı elde edilmiştir (Şekil 4.28). Bu numuneye ait SEM görüntüleri şekil 4.29'da verilmiştir. SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi numune, 100 – 200 nm çap aralığında KNT'ler içermektedir.

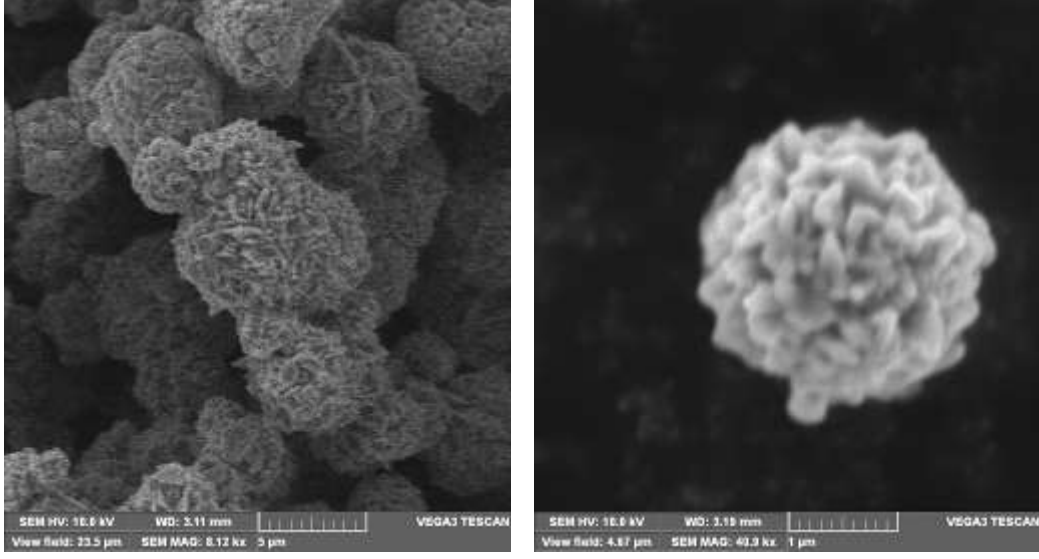


Şekil 4.28 Nikel tozu ile üretilen KNT ormanı



Şekil 4.29 Nikel tozu ile üretilen KNT'lerin SEM görüntüsü

KNT ormanının başarıyla üretildiği toz numunenin yapısı da SEM'de incelenmiş ve şekil 4.30'da verilmiştir. Burada, nikel tozlarının 3 – 5 μm çapında küreler hâlinde bulunduğu, her bir kürenin üzerinde de 100 – 300 nm'lik çatlaklar olduğu görülmüştür.



Şekil 4.30 Nikel tozu numunesinin SEM görüntüleri

Toz halindeki metal katalizörü ile büyümenin olduğunu gözlemledikten sonra katkılı silisyum üzerinde büyümeyi gerçekleştirebilmek için daha önce denenmeyen koşullarda deneyler yapılmasına karar verilmiştir. Bunun için elimizde bulunan ve taban malzeme olarak kullanılan katkılı silisyum taban malzemelerden bir tanesinin mat yüzeyine bir diğerinin parlak yüzeyine saçtırma yöntemi ile 30 s Al ve üzerine 60 s Ni filmi kaplanmıştır. Sıcaklık kademeli olarak yükseltilerek tepkime gerçekleştirilmiştir. 650 °C’de 15 dakika tepkime süresince; asetilen açıldığında her iki taban malzeme de kararma gözlenmiştir. 15 dakika sonunda başka bir değişiklik gözlenmediğinden sıcaklık 700 °C’de 15 dakika tepkime süresince de kararmaya ek olarak başka bir değişiklik gözlenmemiştir. Sıcaklık 750 °C ve daha sonra 800 °C’ye çıkarılıp 15 dakika deneye devam edildiğinde büyüme gözlenmediğinden deney sonlandırılmıştır.

İndirgeme aşamasından sonra sıcaklığın ani olarak yükseltilmesiyle taban malzeme yüzeyine kaplanan metal film katalizörünün taban malzeme yüzeyinden akıyor olabileceği düşünülmüştür. Bu durumun önlenmesi için; bir adet katkılı silisyum ve bir adet kuvars saçtırma ile kaplama ile 30 s Al ve üzerine 60 s Ni kaplanmış ve bu malzemeler fırında kademeli olarak 50 °C’tan 450 °C’a ısıtılarak tavlansmıştır. Ni tozu ile yapılan deneyde seramik küvetin plakanın üzerine sığmayan kısmı daha yüksekte kalmış olup bu görece soğuk kısımda büyüme daha önce gerçekleşmiştir. Bu nedenle bu

deneyde taban malzemeler plaka üzerine yerleştirilen iki adet seramik çubuk üzerine yerleştirilmiştir. Ayrıca; bir adet Ni tozuna daldırılmış boş bir kuvars da seramik çubukların üzerine, bir tane de direkt ısıtıcı plakanın üzerine yerleştirilmiştir. İndirgemeye başlar başlamaz fırından çıkan taban malzemelerin yüzeyinde kararma gözlenmiştir. Tepkime başlatıldığında birkaç dakika içerisinde seramik çubuklar üzerindeki Ni tozuna daldırılmış boş kuvars üzerinde büyüme gözlenmiştir. Diğer malzemeler üzerinde sadece kararma gözlenmiştir.

Ni tozu ile yapılan deneydeki gibi bir büyüme gözlenemediğinden saçtırma ile kaplama ile yapılan kaplamanın fazla kalın olduğu ve indirgemenin tam olarak gerçekleşmediği düşünülmüştür. Bu nedenle bir adet katkılı silisyum ve bir adet kuvars üzerine 2 s Ni kaplanmıştır. Ayrıca bu deneyde Ni tozundan yapılan pellet de seramik çubuklar üzerine yerleştirilmiştir. 700°C’de 15 dakika indirgeme yapıldıktan sonra 800°C’de 60 dakika tepkime gerçekleştirilmiştir. İndirgeme esnasında kararma gözlenmezken tepkime başlatıldığında kuvars ve katkılı silisyum üzerinde kararma gözlenmiştir. Ni pelletin çevresinden büyüme başladığı ancak orta kısmında büyüme olmadığı gözlenmiştir. Yapılan bu deneyle metal katalizörün toz halinde bulunmasının daha fazla büyümeyi sağladığı gözlenmiştir.

Kapladığımız filmi toz haline getirerek bir deney yapılmasına karar verilmiştir. Bu nedenle iki adet cam lamel üzerine saçtırma ile 30 s Ni kaplanmış ve bu kaplamalar maket bıçağı yardımıyla yüzeyden kazınarak toz yapısında Ni elde edilmiştir. Elde edilen bu tozlar seramik küvet içersine konularak deney yapılmıştır. İndirgeme basamağından sonra tepkimeye başlandığında ısıtıcı plaka üzerine yerleştirilen küvetin yüksekte kalan soğuk kısmında bulunan tanecikler kararmaya başlamıştır. 5 dakika sonunda küvet içindeki tüm taneciklerde büyüme gözlenmiştir ve 15 dakika sonunda büyüme durmuştur.

Toz halindeki metallerle yapılan deneylerin daha iyi sonuç verdiği gözlemlendiğinden elimizde bulunan farklı tozlarla deneyler yapılmasına karar verilmiştir. Fe tozu seramik küvet içine serpilerek ısıtıcı plakanın üzerine yerleştirilmiştir. İndirgeme yapılırken 4

dakika sonunda soğuk kısımda kararma gözlenmiştir. Tepkimeye başladıktan 3 dakika sonra büyümenin başladığı gözlenmiştir. Fakat büyüme Ni tozu kadar hızlı olmamıştır. Aynı koşullarda % 60 Ni - % 40 C içeren Ni kaplı grafit tozu ile deney yapılmıştır. İndirgeme esnasında küvetin sıcak kısmındaki tozlarda kararma gözlenmiştir. Tepkimeye başlanıldığında indirgeme sırasında kararmayan kısımlarda da kararma gözlenmiştir ve büyüme ilk olarak soğuk kısımlarda başlamıştır. 20 dakika sonra seramik küvetin boyunu aşan büyüme gözlenmiştir ancak yine Ni tozu ile gözlenen büyüme kadar hızlı ve bol miktarda KNT oluşmamıştır.

Katalizörün taban malzemeye tutunmasının sağlanabilmesi için saçtırma ile kaplama ile Al üzerine Ni kaplanan katkılı silisyum taban malzemeler fırında 800°C'ta sırasıyla 3 – 15 – 180 - 480 dakika azot atmosferi altında bekletilmiştir. İlk deney gerçekleştirilirken indirgeme sırasında taban malzeme üzerinde kararma gözlenmiştir. Bu durumun sebebi olarak temizleme işlemi sırasında asetilen hattındaki havanın temizlenebilmesi için sisteme asetilen gönderilmesi olduğu düşünülmüştür. Bundan sonra yapılan deneylerde temizleme işlemi sırasında sistemden asetilen ve hidrojen geçirilmemiştir. Fakat yapılan deneylerde indirgeme sırasında olan kararma engellenememiştir ve büyüme gözlenmemiştir. Ayrıca kaplanan katalizör filminin çok kalın olması ve indirgemenin yetersiz olabileceği düşünülerek fırında 480 dakika bekletilen taban malzeme için 4 saat indirgeme yapılmıştır. Ancak bu durumun büyümeye bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Daha sonra laboratuvarımızda bulunan gözenekli kuvars malzeme taban malzeme olarak kullanılarak bir deney yapılmıştır. Bu taban malzeme saçtırma ile kaplama ile 30 s Ni kaplanmıştır. İndirgeme esnasında kararma gözlenmemesi için temizleme yapılırken asetilen gönderilmemiştir. Buna rağmen 700°C'ta 15 dakika yapılan indirgeme sırasında kuvarsın kenarlarında hafif kararma gözlenmiştir. Tepkimeye başlandığında ise tüm yüzey kararmıştır fakat büyüme gözlenmemiştir.

İndirgeme süresinin arttırılmasının katalizör filminin çatlamasına ve küresel tanecikler oluşturmaya bir etkisi gözlenmediğinden hazırlanan katalizör filmleri H₂SO₄ ile aşındırılarak deneyler yapılmasına karar verilmiştir. Bu deneyler için katkılı silisyum

üzerine saçtırma ile kaplama ile 30 s Ni kaplanmıştır. Kaplanan taban malzemeler H_2SO_4 içinde 10 s, 1 dakika ve 5 dakika bekletilmiştir. Temizleme işlemi sırasında asetilen açılmayarak deneye başlanmıştır. Yapılan deney sonucunda büyümede bir gelişme gözlenmemiştir. 10 s bekletilen taban malzemenin yüzeyinden bile film tabakasının tamamen kaybolduğu gözlemlendiğinden bir taban malzeme daha Ni ile kaplanıp 1 s H_2SO_4 'e daldırılıp çıkarılmıştır ve daha sonra saf su ile temizlenmiştir. Yapılan deneyde tepkime aşamasında taban malzemenin bazı bölgelerinde kararmalar gözlenmesine rağmen büyüme gerçekleşmemiştir.

Yapılan bu deneylerde istenen boy uzunluğuna ulaşamadığı için yeni deney tasarımları yapılmıştır. Katalizör filmi olarak Fe üzerine Ni kaplanarak yapılan bir deneyde karbon nanotüplerin uzadığı görülmüş fakat uzayan nanotüplerin yüzeyde tutunamayıp düştüğü gözlenmiştir. Bu nedenle katkılı silisyum taban malzemeler saçtırma ile kaplama ile 60 s Fe üzerine 2 s - 30 s - 60 s - 300 s sürelerinde Ni kaplanarak film kalınlığının bu duruma etkisi incelenmiştir. Tüm taban malzemeler aynı anda seramik çubukların üzerine yerleştirilerek deney yapılmıştır. Ar ile temizleme işlemi yapıldıktan sonra indirgeme yapılırken 60 s Ni kaplanan taban malzemedeki kararma, 300 s Ni kaplanan taban malzemedeki kararma ile birlikte gözle görülür bir büyüme gözlenmiştir. Tepkime aşamasında 300 s'lik örnekte gözlenen az bir uzama dışında diğer örneklerde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir.

İstenilen büyümeye ulaşıldığından indirgeme aşamasında ortamda karbon kaynağı yokken taban malzeme üzerinde gözlenen kararma ve büyümeyi önlemek için deneyler yapılmıştır. Büyüme gözlenen deneyde, 300 s'lik örnekte büyümenin tekrar gözlenebilmesi için koşullar hiç değiştirilmeden tekrarlanmıştır. İndirgeme aşamasında 2 s'lik örnek dışındaki tüm örneklerde kararma gözlenmiştir. Tepkimeye başlandığında 3 dakika içerisinde 300 s'lik örnekte büyüme gözlenmiştir ve 15 dakika sonunda büyümede gözle görülür bir değişiklik gözlenmemiştir.

Yapılan bu deneylerde sisteme gönderilen gaz karışımı bir önısıtıcıdan geçirilerek denemeler yapılmıştır. Bu deneylerden sonra sistemde ön ısıtıcı çalıştırılmadığı halde

hattan sklmemiştir. n ısıtıcı sisteminde bulunan kuvars borunun çeperleri incelendiğinde çeperlerde biriken çökeltilerin gaz geçişi sırasındaki taşınıımı ile indirgeme sırasında kararmaya neden olabileceği düşünülerek n ısıtıcı sistemden ayrılmıştır. Yine dört farklı sürede kaplanan taban malzemeler ile deney yapıldığında indirgeme aşamasında tüm örneklerin karardığı gözlenmiştir. Tepkime başlatıldığında ise 300 s Ni kaplanan taban malzeme üzerinde büyüme gözlenmiştir. Bu deneyin sonucuna göre kararmanın sebebinin n ısıtıcıdaki birikmeler olmadığı belirlenmiştir.

İndirgeme sırasında gözlenen kararmanın bir diğer nedeni olarak kuvars reaktör içinde kalan metal parçaların üzerinde biriken çökeltilerin sıcaklıkla buharlaşarak kararmaya sebep olduğu dşnlmştir. Bu parçalar THF ile temizlenerek deney yapılmasına karar verilmiştir. Fe zerine farklı srelerde (2 – 30 – 60 – 300 s) Ni kaplanarak hazırlanan katkılı silisyum ile deney yapılmıştır. Tepkime başlatıldığında 30 s- 60 s- 300 s’lik örneklerde kararma ve ilk 2 - 3 dakika içinde 300 s’lik örneğin üzerinden tabaka halinde siyah renkli çökelti kalktığı gözlenmiştir.

Yapılan deneylerin sonucuna göre kaplama süresi 300 s olduğunda büyümenin olduğu gözlendiğinden bundan sonra yapılan deneylerde katalizör filmi 300 s kaplama yapılarak kullanılmıştır. Hangi metal ile hazırlanan katalizör filminin en iyi büyümeyi sağladığını belirleyebilmek için saçtırma ile kaplama ile 300 s Fe, Co ve Ni filmleri katkılı silisyum üzerine kaplanmıştır. Bu üç örnek seramik çubuklar üzerine yerleştirilerek deney yapılmıştır. Temizleme işleminden sonra indirgeme aşamasında örneklerde kararma gözlenmiştir. Tepkime başlatıldığında 3 dakika içerisinde Co ve Ni film kaplı olan örneklerde büyüme gözlenirken Fe kaplı taban malzeme üzerinde büyüme gözlenmemiştir.

Elde edilen boydan daha uzun karbon nanotüp ormanı üretebilmek için en uygun metal katalizör çiftinin belirlenebilmesi için deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde 300 s kaplama süresinde kaplanan taban ve üst metal kompozisyonları izelge 4.9’da verilmiştir. Katkılı silisyum üzerine kaplama yapılarak hazırlanan 6 örnek seramik çubukların üzerine yerleştirilerek deney yapılmıştır. Temizleme işleminden sonra

indirgeme sırasında tüm örneklerde karar ve Fe (taban) / Ni (üst), Co/Ni, Ni/Co örneklerinde büyüme gözlenmiştir. Tepkimeye başlandığında bir süre daha Fe/Ni, Co/Ni ve Ni/Co örneklerinde büyüme devam etmiştir ve 30 dakika sonunda bir değişiklik gözlenmemiştir. Üst kaplaması Fe olan örneklerde ve Fe/Co örneğinde büyüme gözlenmemiştir. Bundan sonra yapılan deneylerde en fazla uzamanın görüldüğü Ni/Co şeklinde katalizör filmi bileşimi kullanılmıştır.

Çizelge 4.9 Deneyde kullanılan metal katalizör çiftleri

Taban kaplama	Üst kaplama
Fe	Co
	Ni
Ni	Fe
	Co
Co	Fe
	Ni

İndirgemenin büyümeye olan etkisinin ne kadar önemli olduğunu gözlemleyebilmek için bir önceki deneyde en fazla büyümenin gözlemlendiği Ni/Co örneği üzerinde indirgeme yapılmadan bir deney yapılmıştır. Temizleme işleminden sonra sıcaklık 800°C'a ve akış hızları ayarlanarak tepkime başlatılmıştır. Tepkime ortamına asetilen gönderildiği anda taban malzeme üzerinde karar gözlenmiştir. Fakat büyümenin indirgeme yapılan deneylere göre daha yavaş olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi de tepkime sırasında H₂ beslemesi de yapıldığı için büyüme başlamadan önce metal katalizör filminin indirgenmesidir.

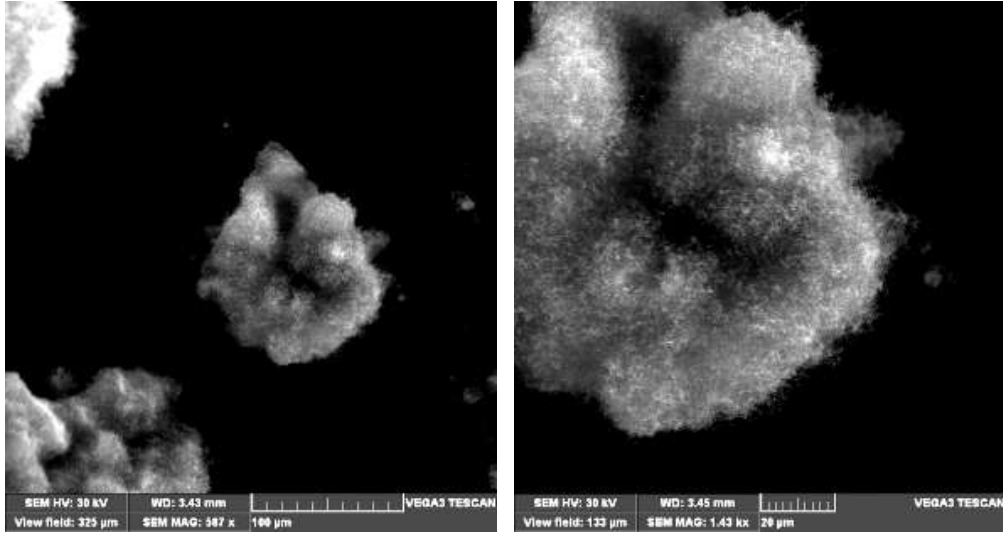
İndirgeme sırasında oluşan kararmanın bir nedeni olarak da temizleme, indirgeme ve tepkime aşamalarında kullanılan He gazının tüpünde safsızlık olarak bulunabilen CH₄ olabileceği düşünülmüştür. Bundan dolayı bu aşamalarda He yerine Ar kullanılarak en fazla büyümenin gözlemlendiği Ni/Co örneği üzerinde deney yapılmıştır. Ar ile temizleme yapıldıktan sonra 700 °C'ta, 15 dakika boyunca 100 sccm Ar ve 200 sccm H₂

geçirilerek indirgeme yapılmıştır. Tepkime koşulları 280 sccm Ar, 200 sccm H₂ ve 25 sccm C₂H₂ olacak şekilde 700 °C'ta gerçekleştirilmiştir. İndirgeme sırasında ilk 5 dakikada taban malzeme üzerinde kararma gözlenmezken daha sonra kenarların karardığı gözlenmiştir. Tepkime başlatıldığında indirgemedeki kararmayan orta kısım hemen kararmıştır. Böylece indirgeme sırasında oluşan kararma ve büyümenin büyük bir kısmı engellenmiştir.

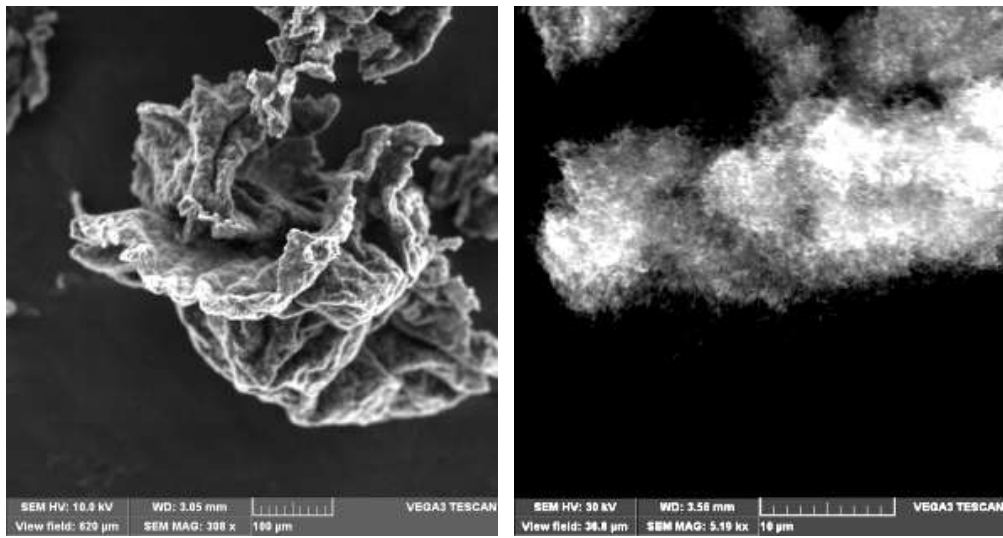
Büyümenin daha iyi gözlenebilmesi için tüm deneylerde kullanılan taban malzemelerden daha büyük boyutlarda bir katkı silisyum taban malzeme kullanılarak deney yapılmıştır. Yapılan deneyde metal katalizör filmi olarak Ni/Co metal çifti ve He yerine Ar kullanılmıştır. İndirgeme başladıktan 5 dakika sonra taban malzemenin kenarlarının karardığı gözlenmiştir. Tepkime başladığında parlak görünen yüzey hemen kararmıştır ve 5 mm'ye yakın bir uzama gözlenmiştir. Numune reaktörden çıkarılırken elde edilen ormanın statik elektriklenme ile hareket ettiği gözlenmiştir. Bu durum üretilen yapının karbon nanotüp olduğunun da göstergesidir.

Daha önce yapılan ve büyüme gözlenen deneylerde katalizör filminin tabanı olarak çeşitli metaller kullanılmıştır. Literatürdeki çalışmalarda üretilen karbon nanotüplerin taban malzeme yüzeyine daha iyi tutunması için katalizör filminden önce taban olarak Al₂O₃ tabakası bulunması gerektiği iddia edilmektedir. Bu nedenle metal taban kullanarak gerçekleştirdiğimiz büyümeyi taban olarak Al kullanıldığında ne şekilde gözleneceğini belirleyebilmek için deney yapılmıştır. Saçırma ile kaplama ile Al kaplanan 3 adet katkı silisyum üzerinde Al₂O₃ tabakası oluşturabilmek için reaktörde oksitlendirilmiştir. Oksitlendirme işlemi reaktöre gaz girişi atmosfere açılarak ve/veya sistem vakum altında çalıştırılarak yapılmıştır. Reaktörden çıkarılan bu taban malzemeler saçırma ile 300 s süresince Fe, Co ve Ni kaplanmıştır. Hazırlanan taban malzemeler seramik çubukların üzerine yerleştirilmiş ve deney aşamalarında He yerine Ar kullanılmıştır. İndirgeme aşamasında kararma gözlenmiştir. Tepkime başlatıldığında Al/Ni ve Al/Co örneklerinde büyüme gözlenirken Al/Fe örneğinde bir değişiklik gözlenmemiştir. Fakat gözlenen büyüme metal çiftleri olarak hazırlanan katalizörler ile yapılan deneyler kadar fazladır.

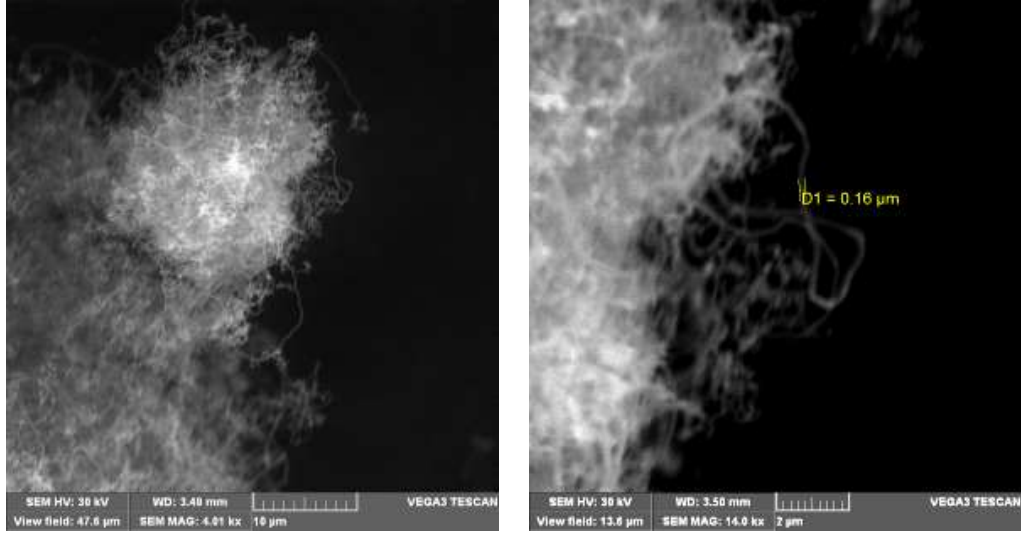
En fazla büyümenin gözleendiği örneklerin SEM görüntüleri çekilmiştir (Şekil 4.31 – Şekil 4.34). Örnekler görüntüleme için hazırlanırken üretilen KNT ormanları yandan görüntülenmek istenmiştir. Fakat üretilen bu ormanlar taban malzeme yüzeyine iyi tutunamadığından numunelere yandan bakmak mümkün olmamıştır. Taban malzeme üzerinden toz halinde alınan numunelerde ise elde edilen yapıların KNT olduğu belirlenmiştir.



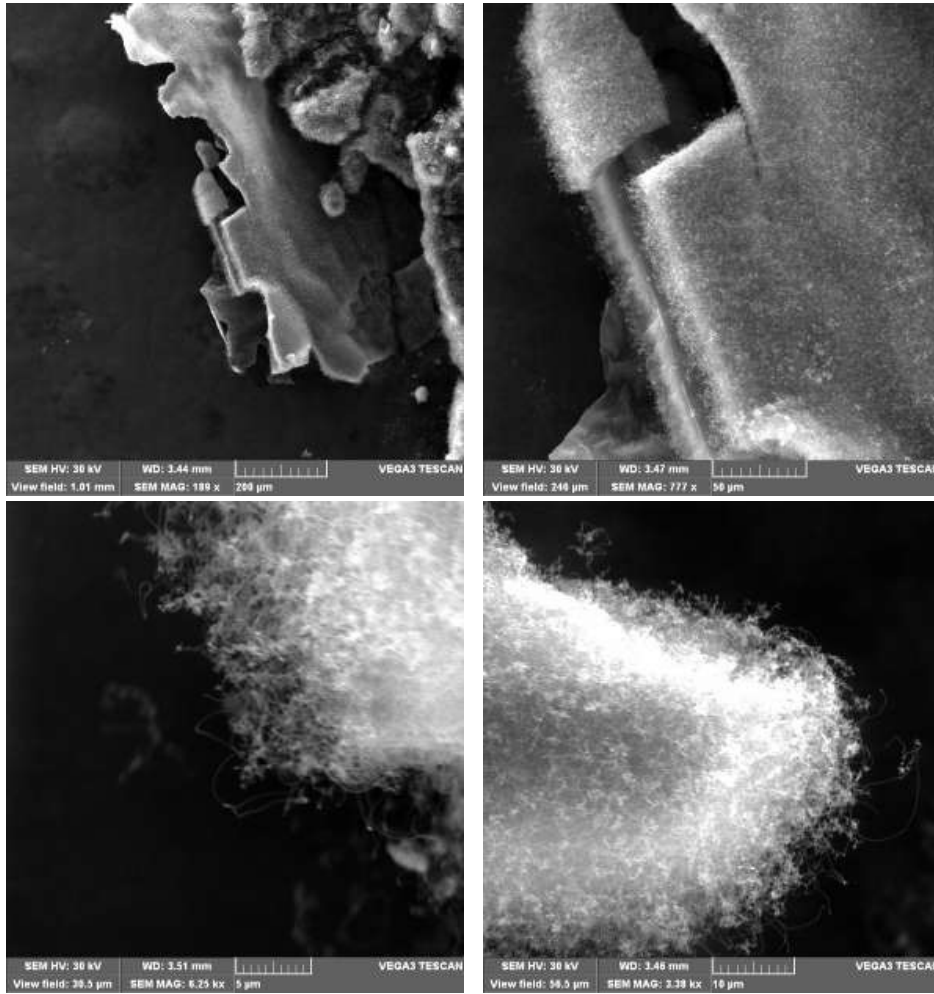
Şekil 4.31 Co/Ni katalizörle üretilen KNT numunelerinin SEM görüntüleri



Şekil 4.32 Ni/Co katalizörle üretilen KNT numunelerinin SEM görüntüleri



Şekil 4.33 Ni/Fe katalizörle üretilen KNT numunelerinin SEM görüntüleri



Şekil 4.34 Ni/Co (indirgenmemiş) katalizörle üretilen KNT numunelerinin SEM görüntüleri

Yapılan deneyler sonucunda taban malzeme üzerinde henüz homojen büyümenin gerçekleştirilememesi, üretilen karbon nanotüplerin taban malzeme yüzeyine tutunamaması nedeniyle üretim sırasında kullandığımız katalizörün özellikleri tekrar gözden geçirilmiştir.

Metal katalizörün büyümeye etki eden en önemli parametresi kalınlık olduğundan çalışmalarımızın başında ellipsometre cihazı ile ölçülen kalınlıkların hatalı olabileceği düşünülerek kalınlık ölçümü tekrar edilmiştir. Bu amaçla cam lameller temizlenerek kaplama yapılmadan önce bir kısmına ısı bant yapıştırılmıştır. Örnekler kaplandıktan sonra ısı bant çıkartılarak oluşan yükseklik farkı SEM ile ölçülerek kaplama kalınlığının belirlenmesi plananmıştır. Magnetron sputtering ile 2, 5 ve 10 dakika boyunca cam lameller üzerine Fe, Ni,Co ve Al kaplamalar yapılmıştır.

Örnekler SEM ile incelendiğinde taban malzeme olarak kullanılan cam yalıtkan bir malzeme olduğundan görüntülerdeki parlamalar sebebiyle anlaşılır ölçümler yapılamamıştır. Bu nedenle örnekler ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda bulunan AFM cihazı ile incelenmiştir. AFM cihazı ile kalınlık ölçümü hazırlanan taban malzemenin yüzeyindeki yükseklik farkının ölçülmesine dayanır ve ölçüm yapılan yüzeyin pürüzsüz ve iletken olması gerekmektedir. Hazırlanan örneklerde yapılan ölçümlerin sonuçları çizelge 4.10'da verilmiştir. 10 dakikalık örneklerde kaplama kalınlığı çok fazla olduğundan ölçüm yapılamamıştır. Elde edilen değerlere bakıldığında zamanla kaplama kalınlığının doğru orantılı olarak arttığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.10 AFM cihazı ile yapılan ölçümlerin sonuçları

	Kalınlık, nm			
Kaplama Süresi, dakika	Fe	Ni	Al	Co
2		15-17	11	16
5	48-50	32-34	25	34

Bu veriler yardımıyla kaplanan metal katalizör filminin KNT çapına etkisinin incelenebilmesi için 2, 4 ve 8 dakika Co ve Ni kaplanarak deney yapılmıştır. Elde edilen numunelerin SEM’de incelenmesi planlanmıştır fakat büyüyen nanotüpler yüzeye tutunamadığından gerçekleştirilememiştir.

4.2 Makro Fotoğraf Çekimi ile KNT’lerin Uzunluklarının Ölçülmesi

Makro fotoğrafçılık tekniği ile zamana karşı on-line olarak boy uzaması verisi elde edebilme amacıyla Canon EOS 550D fotoğraf makinesi ve makro çekim yapabilmek için makro lensler kullanılmıştır. Fotoğraf makinesi deney yapılan sisteme kurulduktan sonra bir deney programı belirlenerek deneylere başlanmıştır. Şekil 4.35’te deney sistemi verilmiştir.



Şekil 4.35 Makro çekim yöntemi ile fotoğraf çekimi için tasarlanan deney sistemi

4.3 Kinetik Analiz İçin Ön Denemeler

4.3.1 Optimum koşulların belirlenmesi

Yapılacak kinetik hesaplamalar için farklı C_2H_2 akış hızlarında ve farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Böylece hesaplamalar sonucunda kimyasal reaksiyon mertebesi ve aktivasyon enerjisi hesaplanabilecektir. Bu amaçla toplam gaz akış hızı 500 mL/dakika

iken C_2H_2 akış hızı toplam akış hızının % 5- %10- %15- %20'si olduğu durumlarda deneyler yapılmıştır. Daha önceki deneylerden elde edilen sonuçlara göre en fazla uzamanın görüldüğü katalizör olan 5 dakika Ni kaplama kullanılarak ve $700^\circ C$ 'de 15 dakika indirgeme, $800^\circ C$ 'de 5 dakika reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sırasında 2 saniyede bir fotoğraf çekilerek uzama kaydedilmiştir. Şekil 4.36'da yapılan bu deney sırasında çekilen ilk fotoğraflar verilmiştir. Şekil 4.36.a'da deneye başlanılan $t=0$ ve şekil 4.36.b'de deneyde çekilen son fotoğraf ($t=300$ s) görülmektedir. Çizelge 4.11'de yapılan deneylerin koşulları verilmiştir.

Çizelge 4.11 Deney koşulları

Asetilen yüzdesi, %	Taban malzeme	Kaplama/ kalınlığı, nm	İndirgeme				Tepkime			
			Süre, dk.	Sıcaklık, $^\circ C$	Gazlar	Akış hızı, mL/ dk.	Süre, dk.	Sıcaklık, $^\circ C$	Gazlar	Akış hızı, mL/ dk.
5	Katkılı Si	Ni/32-34	15	700	Ar H_2	100 200	5	800	Ar H_2 C_2H_2	275 200 25
10	Katkılı Si	Ni/32-34	15	700	Ar H_2	100 200	5	800	Ar H_2 C_2H_2	250 200 50
15	Katkılı Si	Ni/32-34	15	700	Ar H_2	100 200	5	800	Ar H_2 C_2H_2	225 200 75
20	Katkılı Si	Ni/32-34	15	700	Ar H_2	100 200	5	800	Ar H_2 C_2H_2	200 200 100



Şekil 4.36 Silisyum taban malzeme üzerinde büyüyen KNT'lerin çekilen fotoğrafları

a. $t=0$, b. $t=300$ saniyede elde edilen görüntüleri

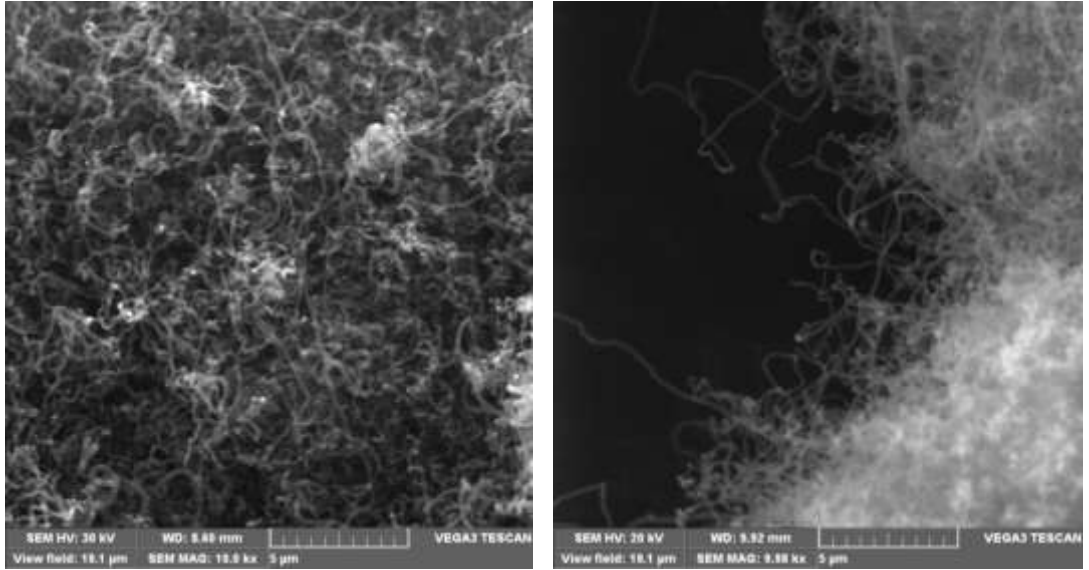
Fotoğraflar çekildikten sonra 'Image J' açık kaynak görüntü işleme programı yardımıyla fotoğraftaki siyah alan oranının belirlenmesi ile KNT boyları hesaplanmıştır. Ancak 800°C'de çekilen fotoğraflarda ısıtıcı plaka kızardığında reaksiyon ortamı program tarafından parlak algılandığından siyah alan hesaplanamamıştır. Bu nedenle plakanın kızarmadığı 600°C ve 650°C'de deney yapılmıştır. Bu deneylerin sonucunda taban malzeme üzerinde çok az miktarda uzama gözlenmiştir.

Üretilen KNT'lerin daha homojen ve daha uzun olabilmeleri için çalışmalar yapılmıştır. Deneyler yapılırken yaklaşık 200 Torr vakumda çalışılmıştır. Reaktör çıkışındaki hat atmosferik koşullar oluşturulacak şekilde düzenlenerek deneyler yapılmıştır. Deney başlamadan önce 10 dakika süresince 1000 mL/dakika Ar ile temizleme yapılmıştır. Hatlarda biriken O₂'i temizlemek için 5 dakika boyunca C₂H₂ ve H₂ ile temizleme yapılmıştır. İndirgeme ve reaksiyon sonucunda 2, 4 ve 8 dakika Ni kaplanmış olan taban malzemelerden 8 dakikalık olan örnekte büyüme gözlenmiştir. Vakumda yapılan deneylerle atmosferik koşullarda yapılan deneyler karşılaştırıldığında atmosferik koşullarda yapılan deneyler daha iyi sonuç verdiğinden daha sonraki deneyler bu koşullarda yapılmıştır.

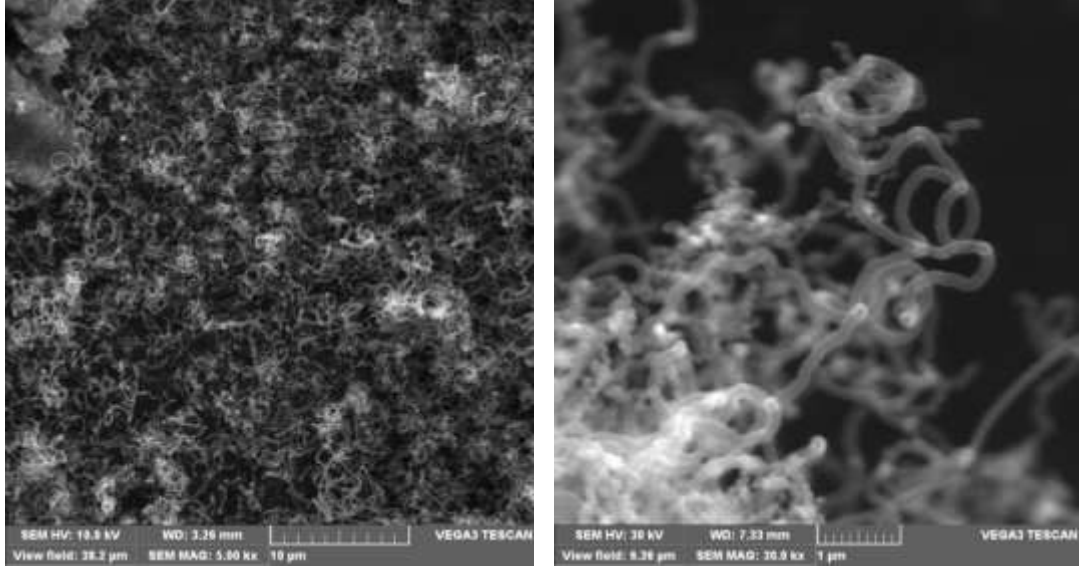
Deneyler sonucunda sadece Ni kaplanarak yapılan deneylerde üretilen KNT'ler yüzeye tutunamadığından SEM ile analiz yapılamıyordu. Bu durumu önleyebilmek için taban malzemeler önce 5 dakika Al ile kaplanmış ve 3,5 saat 500°C'de fırında oksitlendirilmiştir. Oksitlendirilen taban malzemeler 5 dakika Co ve Ni kaplanmıştır. Sırasıyla temizleme, indirgeme ve reaksiyon basamaklarından sonra büyüme incelendiğinde Co kaplanan örnekte büyümenin daha fazla olduğu ve üretilen KNT'lerin yüzeye tutunduğu gözlenmiştir. Fakat numuneler bir süre oda koşullarında bırakıldığında yüzeye tutunan KNT'lerin taban malzeme üzerinden döküldüğü gözlenmiştir. Bu nedenle SEM ile analizlenecek örnekler desikatörde saklanmıştır.

4.3.2 Aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında ön denemeler

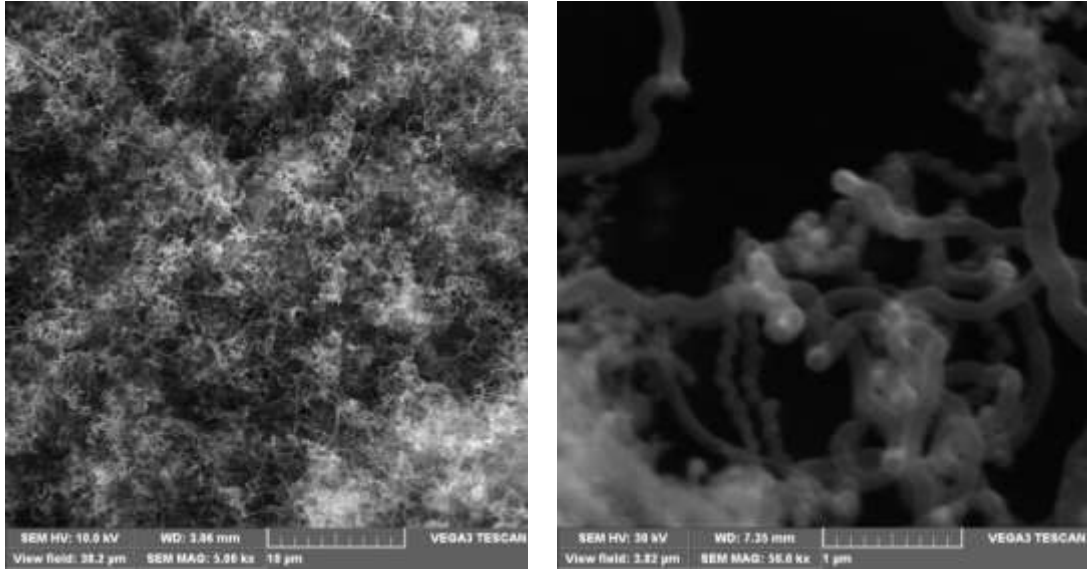
Büyüme ve yüzeye tutunma ile ilgili sorunlar düzeltildikten sonra amaca yönelik olan deney çalışmalarına devam edilmiştir. Bu amaçla toplam gaz akış hızı 500 mL/dakika iken C_2H_2 akış hızı toplam akış hızının %1- %5- %10- %20'si olduğu durumlarda deneyler yapılmıştır. Deneylerde kullanılan taban malzemeler önce Al kaplanarak fırında oksitlendirilip daha sonra 5 dakika Ni kaplanarak hazırlanmıştır. %1-%20 C_2H_2 akış hızlarında çekilen SEM görüntülerinde (şekil 4.37-4.40) yapısal olarak çok büyük farklar görülmemiştir. Ancak asetilen akış hızı arttıkça üretilen KNT'lerin boy ve çaplarının arttığı gözlenmiştir. %1-%5-%10-%20 C_2H_2 akış hızlarında ölçülen çap değerleri en küçük ve en büyük değer olarak sırasıyla 35-204 nm, 54-171 nm, 70- 176 nm, 94-227 nm'dir.



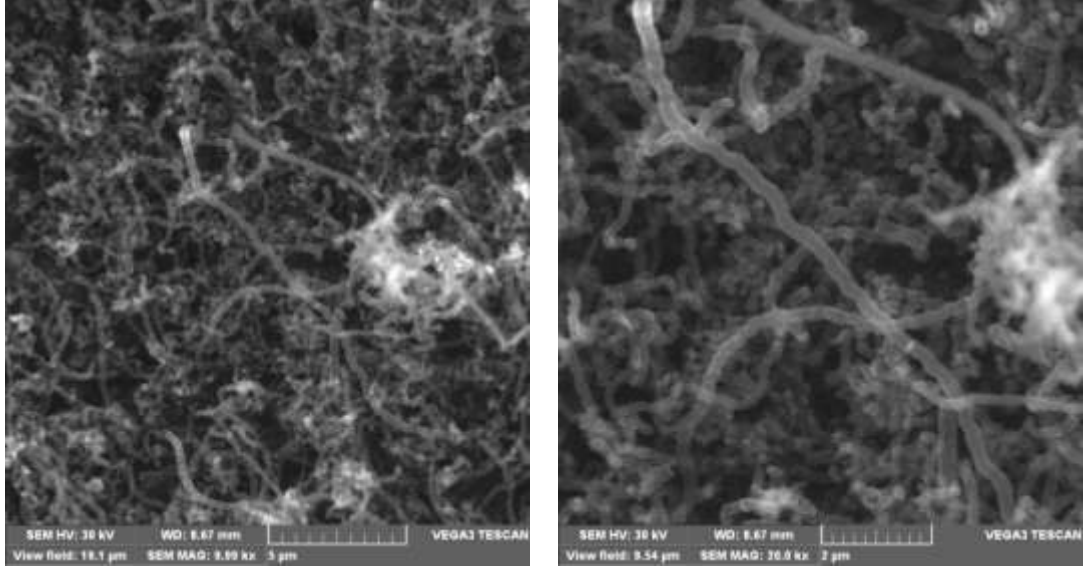
Şekil 4.37 %1 C_2H_2 akış hızında çekilen SEM görüntüleri



Şekil 4.38 %5 C₂H₂ akış hızında çekilen SEM görüntüleri



Şekil 4.39 %10 C₂H₂ akış hızında SEM görüntüleri



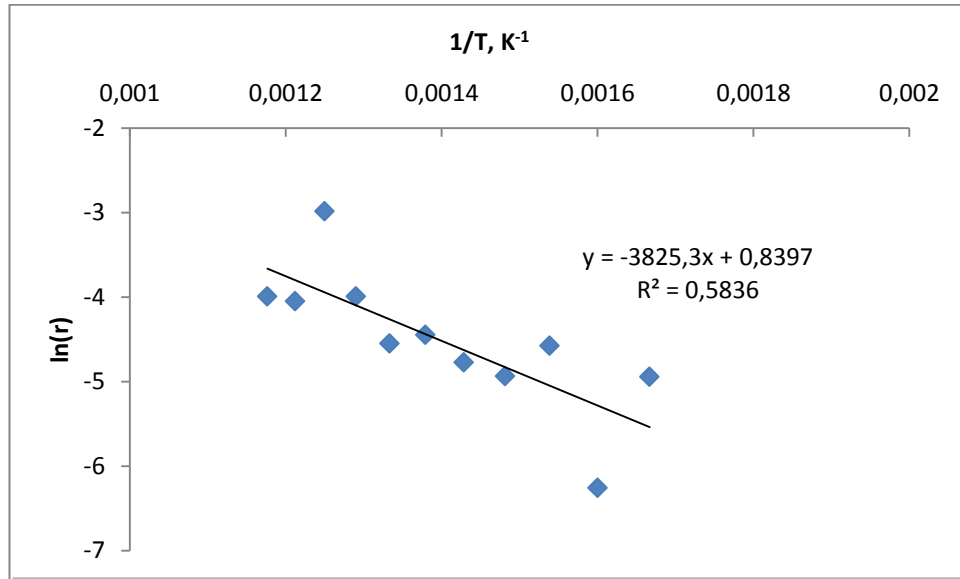
Şekil 4.40 %20 C₂H₂ akış hızında çekilen SEM görüntüleri

Üretim yapılabilen koşullarda aktivasyon enerjisi hesaplamak üzere çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla toplam gaz akış hızı 500 mL/dakika iken %5 C₂H₂ ile 600°C - 625°C -650°C -675°C -700°C -725°C -750°C -775°C -800°C -825°C -850°C’lerde 5 dakika kaplanmış Ni katalizörü ile deneyler yapılmıştır. Reaksiyon sırasında tüm deneylerde 2 saniyede bir fotoğraf çekilmiştir. Fakat yapılan deneylerde uzama beklendiği gibi olmamıştır. Kaplanan katalizör tabakası deneylerin birkaçında yüzeyden kalkarak büyümeyi olumsuz etkilemiştir. Bu durumu düzeltebilmek için farklı katalizörler kaplanarak deneyler yapılmıştır. Bu amaçla 5’er dakika Co(taban)/Ni(üst) ve Ni/Co kaplanarak vakumda ve atmosferde deneyler yapılmıştır. Bu deneylerin sonuçları karşılaştırıldığında atmosferik koşullarda ve Co/Ni katalizörü kullanıldığında en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca taşıyıcı gaz olarak Ar yerine He kullanımının etkisi incelendiğinde He kullanılan deneyin sonucunda katalizörün yüzeyden kalkmadığı gözlenmiştir.

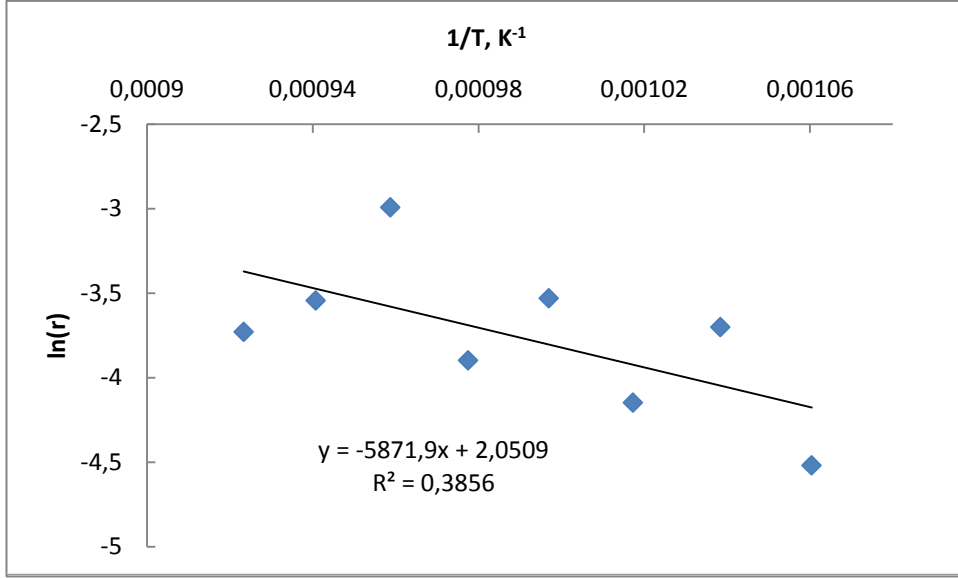
Yapılan bu ilk denemenin sonucunda çekilen fotoğraflardaki siyah alan yüzdeleri ‘ImageJ’ programı ile belirlenerek KNT uzunlukları hesaplanmıştır. KNT oluşum reaksiyon hızları uzunluk/zaman cinsinden hesaplanarak şekil 4.41’de verilen Arrhenius grafiği çiziminde kullanılmıştır. Bu çizimden hesaplanan aktivasyon enerjisi 31,804 kJ/mol’dür. Bu deneyler aktivasyon enerjisi hesaplanırken kullanılacak sıcaklık

değerlerini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Yapılan deneylerin sonucu olarak 600°C ve 625°C’de büyüme gözlenmediğinden deneylere 650°C’den başlanmasına karar verilmiştir. Katalizör kaplanırken deneylerde kullanılacak taban malzemelerin aynı özellikte olabilmeleri için aynı anda kaplanmasına karar verilmiştir. Bu nedenle aynı anda 9 adet taban malzeme kaplanabildiğinden 9 adet sıcaklık değerinde deney yapılacaktır.

Yapılan ilk denemeden sonra 650°C- 670°C- 690°C- 710°C- 730°C- 750°C- 770°C- 790°C- 810°C sıcaklık değerlerinde toplam gaz akış hızı 500 mL/dakika iken %5 C₂H₂ ile Co/Ni katalizörü kullanılarak deneyler yapılmıştır. Deneyler sırasında reaksiyon aşamasında 2 saniyede bir fotoğraf çekilmiştir. Çekilen bu fotoğraflardan KNT ormanının uzunluğu belirlenerek reaksiyon hızları hesaplanmıştır ve aktivasyon enerjisi belirlenmiştir (Şekil 4.42)..



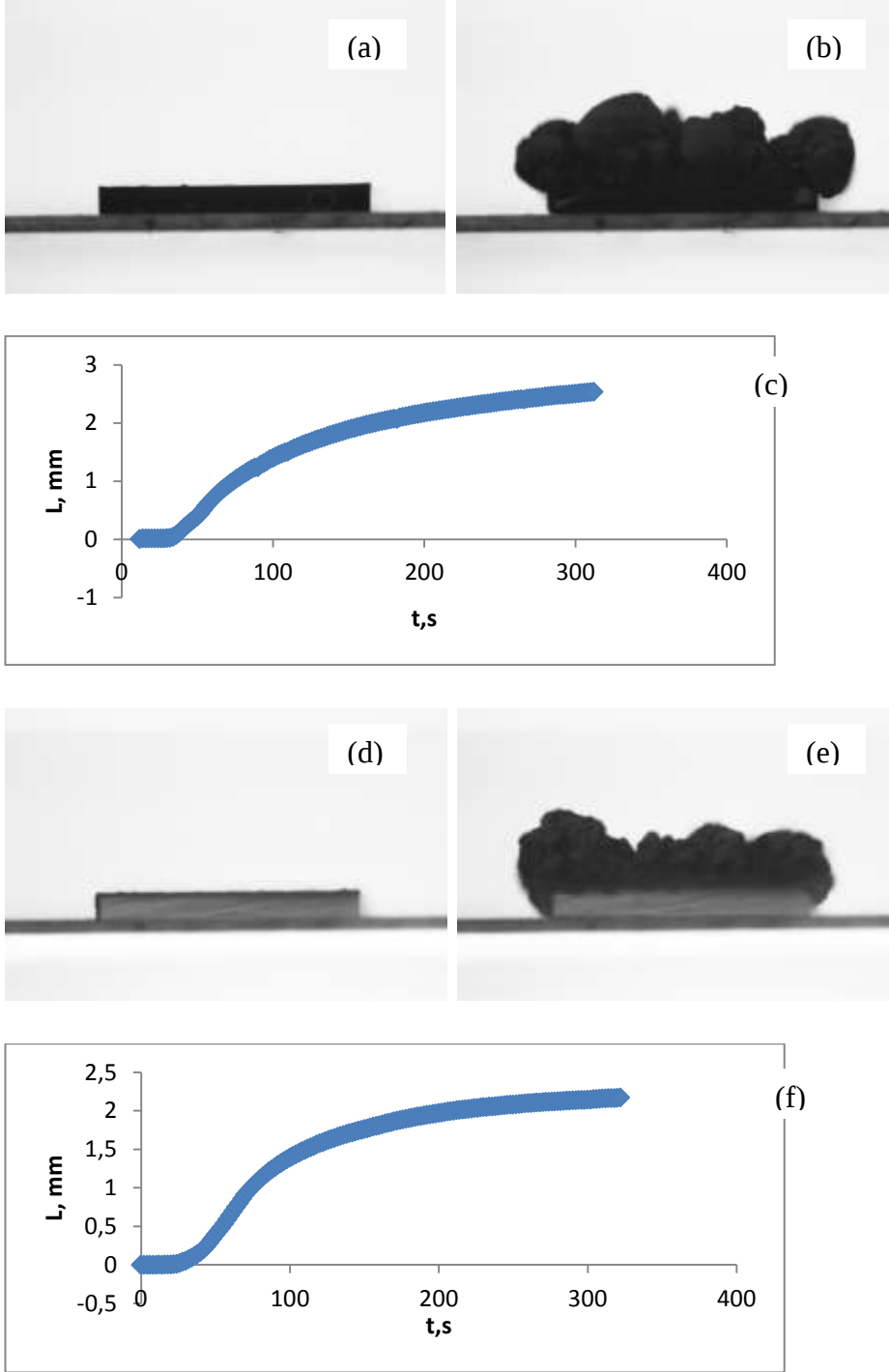
Şekil 4.41 %5 C₂H₂ ile 600°C-850°C’de yapılan deney sonuçlarına göre çizilen Arrhenius grafiği



Şekil 4.42 %5 C₂H₂ ile 650°C-810°C’de yapılan deney sonuçlarına göre çizilen Arrhenius grafiği

Bu deneyler sonucunda belirlenen aktivasyon enerjisi 48,82 kJ/mol’dür. Şekil 4.43’te örnek olarak 690°C ve 810°C’de t=0 ve t=300 saniye sonunda çekilen fotoğraflar ve zamana karşı KNT uzunluğu grafikleri verilmiştir.

Yapılan bu deney sonucunda çekilen fotoğraflara bakıldığında bazı deneylerde indirgeme sırasında taban malzemedeki kararma ve çok az miktarda uzama, reaksiyon sırasında katalizör tabakasının yüzeyden kalktığı gözlenmiştir. Bu durumlara katalizör hazırlama aşamasında yapılanların neden olabileceği düşünülmüştür.



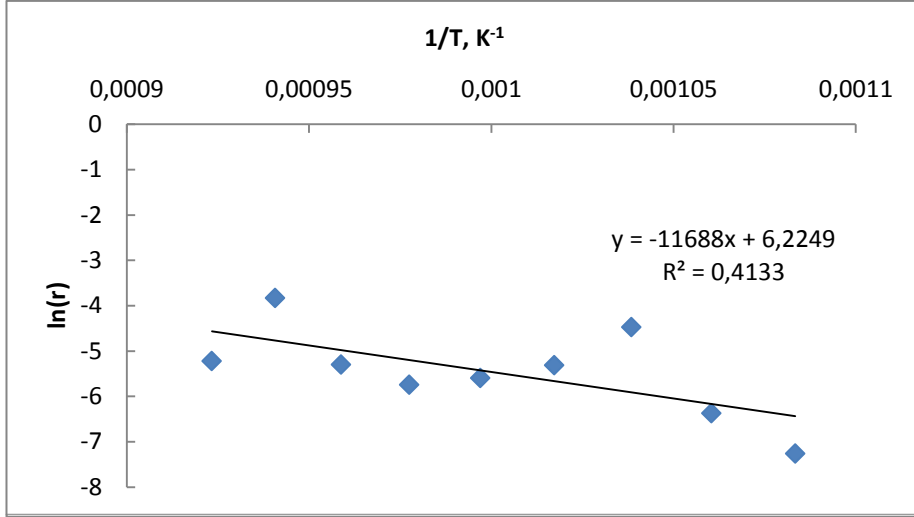
Şekil 4.43 Deneyler sırasında çekilen fotoğraflar ve elde edilen uzunluk-zaman grafikleri

a. 690°C t=0'da çekilen fotoğraf, b. 690°C t=300 saniyede çekilen fotoğraf, c. 690°C'de zamana karşı KNT uzunluğu, d. 810°C t=0'da çekilen fotoğraf, e. 810°C t=300 saniyede çekilen fotoğraf, f. 810°C'de zamana karşı KNT uzunluğu grafiği

Daha önce yapılan deneylerde kullanılan taban malzemeler 15 dakika ultrasonik banyoda metanol ile temizlendikten sonra kuruması beklenerek kullanılıyordu. Fakat taban malzeme yüzeyinde lekeler kalıyordu. İndirgeme sırasında oluşan kararma ve büyümeye yüzeyde kalmış olan alkolün sebep olabileceği düşünülmüştür. Bunu önleyebilmek için taban malzemeler ultrasonik banyodan sonra 2 saat boyunca 100°C’de etüvde bekletilmiştir. Etüvde bekletilen taban malzemeler ve ultrasonik banyodan sonra mikrofiber bezle silinen numunelerle deney yapıldığında uygun büyümenin etüvde bekletilmeyen taban malzemedede olduğu gözlenmiştir.

Büyüme sırasında oluşan problemleri tamamen çözebilmek için taban malzemeleri etüvde bekletmeden deneye başlamadan önce 700°C’de 30 dakika boyunca 1000 mL/dakika He ile temizlenmesine karar verilmiştir. Deneylerde kullanılan H₂’de safsızlık olup olmadığını belirlemek için indirgeme aşaması atlanarak H₂ açılmadan bir deney yapılmıştır. Bu deneyde C₂H₂ açıldıktan 5 dakika sonra büyüme gözlenmemiştir. Aynı taban malzeme üzerinde tüm deneylerde izlenen yol izlendiğinde katalizör tabakası yüzeyden kalkmadan büyüme gerçekleştirilmiştir.

Toplam gaz akış hızı 500 mL/dakika iken %5 C₂H₂ akış hızında 650°C -810°C sıcaklıkları arasında yapılan deneyler temizleme aşaması 700°C’de 30 dakika boyunca 1000 mL/dakika He ile yapılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında çekilen fotoğraflardan üretilen KNT’lerin uzunlukları hesaplanmıştır. Bu uzunluklardan yararlanılarak reaksiyon hızları ve bu değerlerden aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi bu koşullarda 97,17 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Şekil 4.44’te bu koşullarda çizilen Arrhenius grafiği verilmiştir.



Şekil 4.44 %5 C₂H₂ ile 650°C-810°C’de yapılan deney sonuçlarına göre çizilen Arrhenius grafiği

Aynı koşullarda tekrar edilen deneyler sonucu hesaplanan aktivasyon enerjilerinin birbirinden farklı olması, büyüme sırasında taban malzeme üzerinden katalizör tabakasının kalkması ve indirgeme sırasındaki kararmanın engellenemediği görülmüştür. Bu durumu engelleyebilmek için bir günde yapılacak deney sayısı kadar taban malzemeye kaplama yapıp taban malzemeler bekletilmeden deney yapılmıştır.

%5 C₂H₂ için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri birbirinden çok farklı çıktığından deneyler tekrar edilmiştir. Fakat aynı koşullarda aynı büyüme gözlenememiştir. İndirgeme başlatıldığında yüzeyde kararmalar oluşmuş ve bu oluşumlardan sonra büyümenin çok az ya da hiç gözlenmediği belirlenmiştir. Bu kararmanın önlenmesi için çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalara başlanırken emin olabilmek adına farklı metal katalizörlerin, farklı indirgeme süresinin ve reaksiyon sırasında H₂’nin kapatılmasının büyüme etkileri de incelenmiştir.

Bu amaç doğrultusunda Si taban malzemeler ince (1 dakika) ve kalın (5 dakika) olacak şekilde Fe, Ni ve Co ile kaplanmıştır. İlk olarak 2 dakika indirgeme süresinde Fe kaplanmış taban malzemeler ile reaksiyon sırasında H₂ kapatılarak, %5 C₂H₂ ile 800°C’de deney yapılmış ve karşılaştırılmıştır. Bu iki deney sonucunda büyüme gözlenmemiştir. Bu durumda indirgemenin yetersiz olduğuna ve 1 dakika kaplamanın

yetersiz olabileceğine karar verilmiştir. Sonra 5 dakika Fe kaplanan taban malzemeler ile aynı reaksiyon koşullarında, 5 dakika ve 10 dakika indirgeme sürelerinde deney yapılmıştır. Bu deneylerin sonuçları karşılaştırıldığında büyümenin çok az olduğu gözlenmiştir. Bir sonraki adım olarak 5 dakika indirgeme süresinde 1 dakika ve 5 dakika Fe kaplanmış taban malzemeler ile reaksiyon sırasında H_2 açık tutularak, %5 C_2H_2 ile $800^{\circ}C$ 'de deney yapılmıştır. Yapılan bu deneylerde de büyümenin çok az olduğu gözlenmiştir. Fe ile yapılan bu deneylerin sonucunda en uygun indirgeme süresinin 5 dakika olduğu ve reaksiyon sırasında H_2 'in açık tutulması gerektiği görülmüş fakat istenen uzunlukta büyüme gerçekleştirilememiştir.

Benzer çalışmalar Ni ve Co kaplanmış taban malzemeler ile de yapılmıştır. 1 dakika ve 5 dakika Ni kaplanmış taban malzemeler ile reaksiyon sırasında H_2 kapatılarak, %5 C_2H_2 ile $800^{\circ}C$ 'de, 5 dakika indirgeme yapıldığında çok az büyüme gözlenmiştir. Aynı deneyler reaksiyon sırasında H_2 açılarak yapıldığında 5 dakika kaplanmış olan taban malzeme üzerinde yaklaşık 1mm uzama gözlenmiştir.

Bu sonuç doğrultusunda 1 dakika Co kaplanmış taban malzemeler ile 5 dakika indirgeme yapılarak bir deney H_2 açıkken bir deney de H_2 kapalıyken yapılmıştır. Bu iki deneye bakıldığında büyümenin istenilen uzamaya ulaşamadığı görülmüştür. Aynı deneyler 5 dakika Co kaplanmış taban malzemelerle yapıldığında büyüyen nanotüplerin yüzeyde tutunmadığı fakat reaksiyon sırasında H_2 açıldığında büyümenin daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda 5 dakika indirgeme süresinde, reaksiyon sırasında H_2 açıkken ve 5 dakika Ni kaplı taban malzeme ile istenilen uzunlukta olmamasına rağmen büyüme gözlenebilmiştir.

Belirlenen bu koşullarda büyüme biraz daha iyileştirilmiş olsa da indirgeme sırasında yüzeyde oluşan kararmalar ve bu kararmaların büyüme üzerindeki olumsuz etkileri engellenememiştir. Tüm deneyler yapılırken aynı H_2 tüpü kullanılmıştır ve bu duruma tüpte olması muhtemel safsızlıkların sebep olabileceği düşünülmüştür. Bu nedenle bir hidrojen jeneratörü edinilerek sisteme bağlantıları yapılmıştır. Hidrojen jeneratörlerinde katı elektrolitli membran elektrolizi yoluyla, sudan ayrıştırılarak H_2 elde edilmektedir.

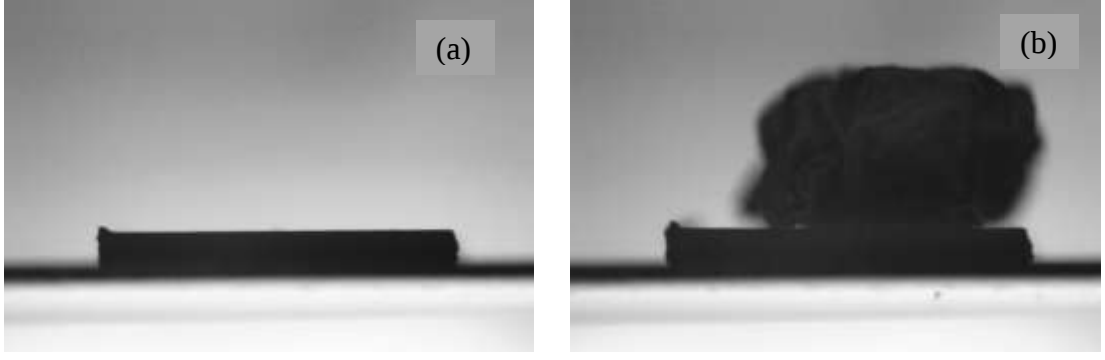
%5 C_2H_2 800°C’de, 5 dakika indirgeme süresinde ve 5 dakika Ni kaplamış taban malzemeler ile hidrojen jeneratörü kullanılarak reaksiyon sırasında H_2 açık tutularak 3 deney yapılmıştır. Şekil 4.45’te verilen bu deneylerin sonuçlarına bakıldığında elde edilen nanotüplerin düzensiz bir yapıda oldukları ve yüzeye tutunmadıkları görülmüştür. Ayrıca deneyler sırasında indirgeme aşamasında oluşan kararmalar önlenememiştir. Bu nedenle hidrojen jeneratörü sistemden çıkartılarak H_2 tüpü kullanılmak üzere tekrar sisteme bağlanmıştır.



Şekil 4.45 Hidrojen jeneratörü kullanılarak gerçekleştirilen deneylerin fotoğrafları

Bu çalışmaların sonucunda istenilen büyüme gerçekleştirilemediğinden literatürde büyümeyi istenilen uzunlukta başarmış olan çalışmalar incelendiğinde (Meshot vd. 2009) kullanılan taban malzemenin üzerinde büyüyen karbon nanotüp ormanının sadece taban malzemenin orta kısmında olduğu ve uzamayı lazer yer değiştirme sensörü ile gözlemlediklerinden katalizör kaplı waferin üzerinde boş, kapak (cap) adı verilen taban malzeme olduğu görülmüştür.

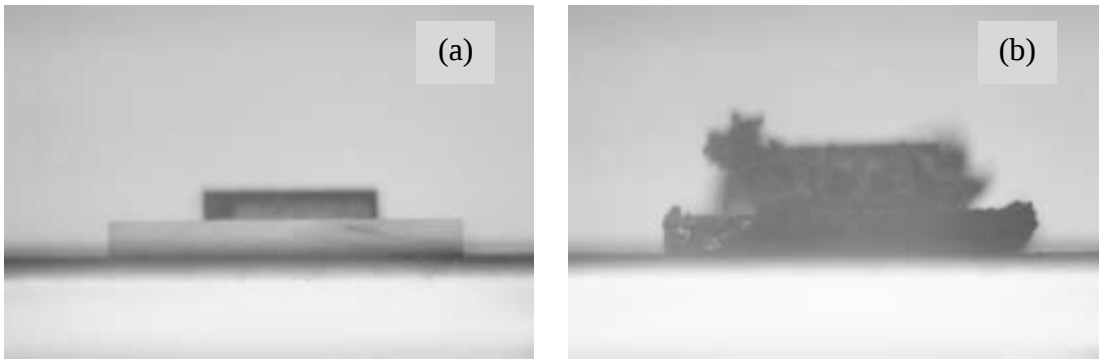
Bunun üzerine ilk olarak 10 mm x 10 mm boyutlarındaki taban malzemenin ortasında 5 mm x 5 mm boyutlarında boş bir alan bırakılarak 5 dakika Co üzerine 5 dakika Ni kaplanmıştır. İlk deneme %5 C_2H_2 ile 800°C’de gerçekleştirilmiştir. Bu deneyin sonucunda şekil 4.46’da verilen şekilde uzama başarılmıştır.



Şekil 4.46 %5 C_2H_2 ile taban malzemenin sadece ortası kaplanarak yapılan deneyde elde edilen fotoğraflar

a. $t=0$ s, b. $t=396$ s'deki fotoğraflar

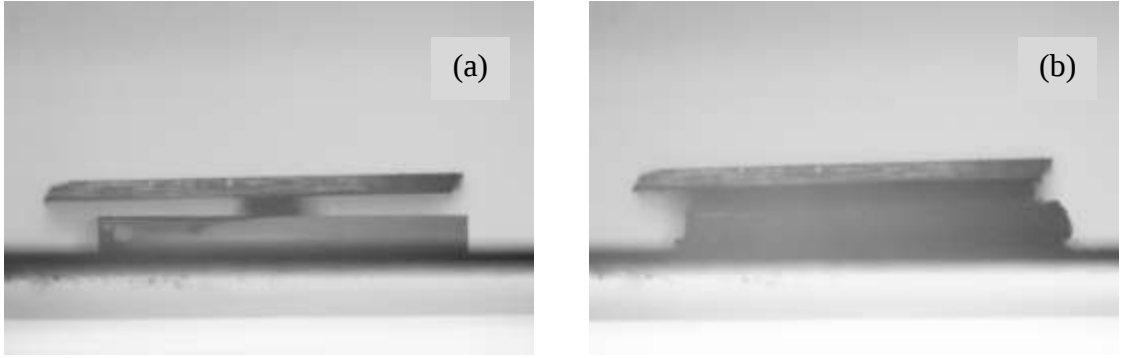
Kaplanan taban malzemenin üzerine kapak koyularak yapılan ilk deneyde taban malzemenin tamamı kaplanmış ve ortasına katalizör kaplanmamış daha küçük bir taban malzeme yerleştirilmiştir. Böylece üstte duran taban malzemenin altından gaz girişi olup olmayacağı ve uzamanın gerçekleşip gerçekleşmeyeceği belirlenecektir. Şekil 4.47'de verilen bu deneyin sonucunda üstü açık olan kısımlarda büyüme gözlenmiştir. Fakat büyüyen nanotüplerin yüzeyde tutunamadığı gözlenmiştir. Üstü kapalı olan kısımda ise büyümenin olduğu boş taban malzemenin yukarıya doğru hareket etmesinden anlaşılmıştır.



Şekil 4.47 %5 C_2H_2 ile taban malzemenin tamamı kaplanarak yapılan deneyde elde edilen fotoğraflar

a. $t=0$ s, b. $t=536$ s'deki fotoğraflar

Üste koyulan 1 mm kalınlığındaki taban malzemenin ağır olabileceği ve bu taban malzemenin altından gaz geçişinin zor olabileceği düşünülerek aynı koşullarda yeni bir deney tasarlanmıştır. Tamamı katalizör kaplı olan taban malzemenin üzerine daha ince olan katalizör kaplanmamış ısıtıcı plaka ve onun altına da katalizör kaplı yüzeyden yüksek tutması için çok küçük bir parça ısıtıcı plaka yerleştirilmiştir. Şekil 4.48’de verilen bu deneyin sonucuna göre büyüme bu iki malzemenin arasında kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir.

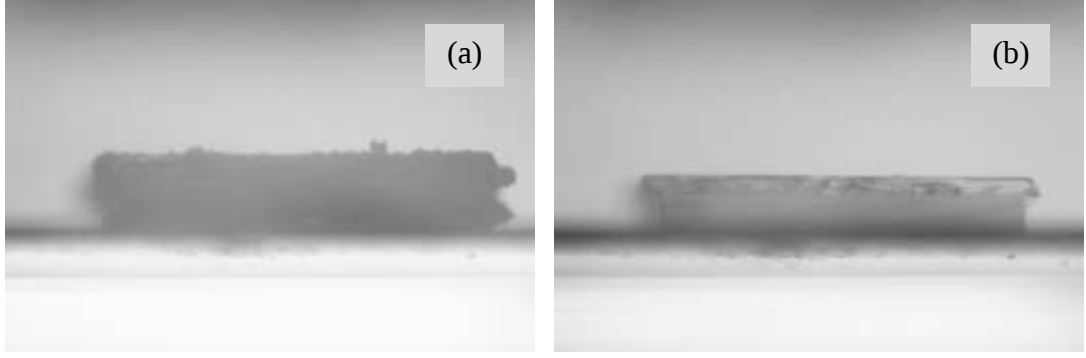


Şekil 4.48 %5 C₂H₂ ile taban malzemenin tamamı kaplanarak yapılan deneyde elde edilen fotoğraflar

a. t=0 s, b. t= 832 s’deki fotoğraflar

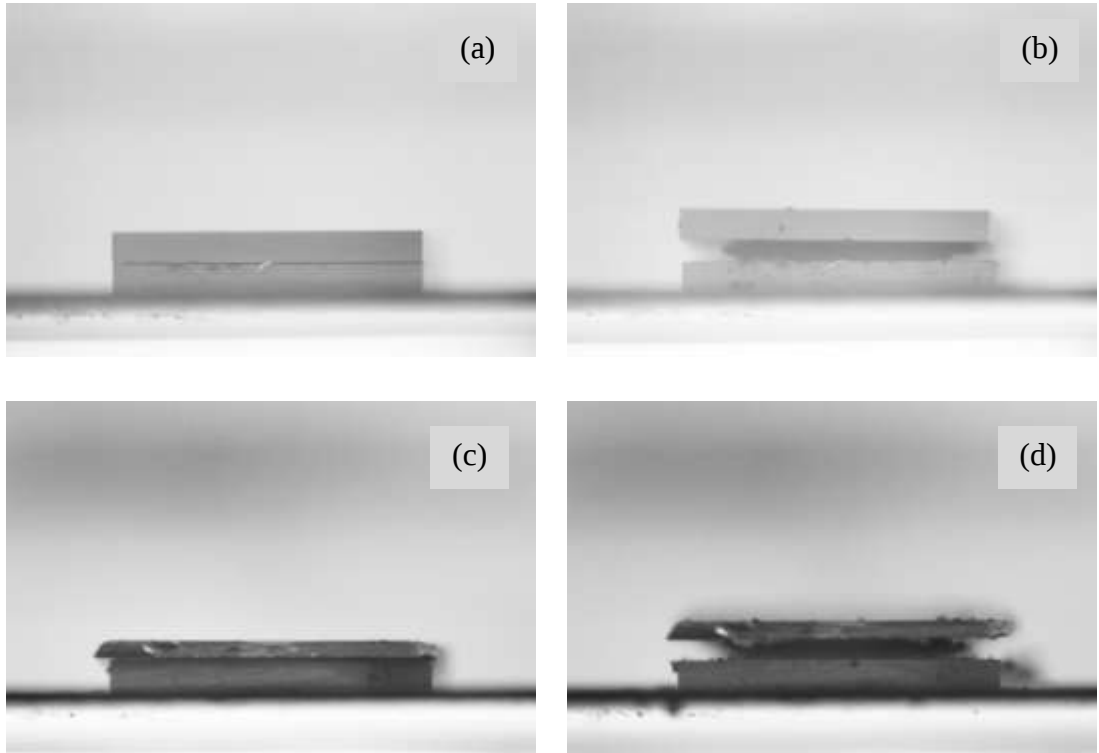
Daha sonra aynı deney üstteki ısıtıcı plakanın altında her hangi bir yükseltici yerleştirilmeden yapılmıştır. Şekil 4.49’da verilen bu deneyin sonucunda ise büyüme gözlenmiştir fakat bu 3 deney karşılaştırıldığında istenilene en yakın büyüme taban malzeme üzerine taban malzeme yerleştirildiğinde görülmüştür.

Bu çalışmalar doğrultusunda aynı koşullarda orta kısmı katalizör kaplı olan taban malzemenin üzerine katalizör kaplanmamış aynı taban malzemedan ve aynı boyutlarda ısıtıcı plaka koyularak deneyler yapılmıştır. Bu iki deney karşılaştırıldığında kapak olarak taban malzeme kullanıldığında istenilen büyümenin sağlandığı gözlenmiştir. Bu deneylerde kullanılan kapak uzunluğu ölçmek amacıyla değil, katalizör kaplı taban malzemenin üzerine koyulduğunda reaktör içerisindeki gaz akışını düzenlemek amacıyla kullanılmaktadır. Bu deneylerin görüntüleri şekil 4.50’de verilmiştir.



Şekil 4.49 %5 C_2H_2 ile taban malzemenin tamamı kaplanarak yapılan deneyde elde edilen fotoğraflar

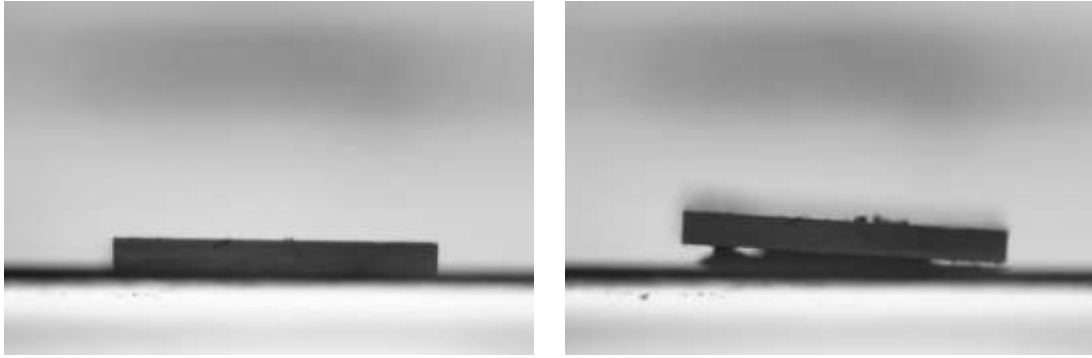
a. $t=0$ s, b. $t=540$ s'deki fotoğraflar



Şekil 4.50 %5 C_2H_2 ile taban malzemenin orta kısmı kaplanarak yapılan deneylerde, kapak olarak boş taban malzeme kullanıldığında ve ısıtıcı plaka kullanıldığında elde edilen fotoğraflar

a. boş taban malzeme kullanıldığında $t=0$, b. $t=1000$ s'deki, c. ısıtıcı plaka kullanıldığında $t=0$ s, d. $t=854$ s'deki fotoğraflar

Son olarak da taban malzemeyi katalizör kaplı yüzeyi ısıtıcı plakanın üzerine gelecek şekilde ters yerleştirerek bir deney yapılmıştır. Bu deneyle kapak konulmadan akış düzenlenerek istenilen büyümeye ulaşıp ulaşılamadığı belirlenmiştir fakat büyüme beklenildiği kadar olmamıştır (Şekil 4.51).

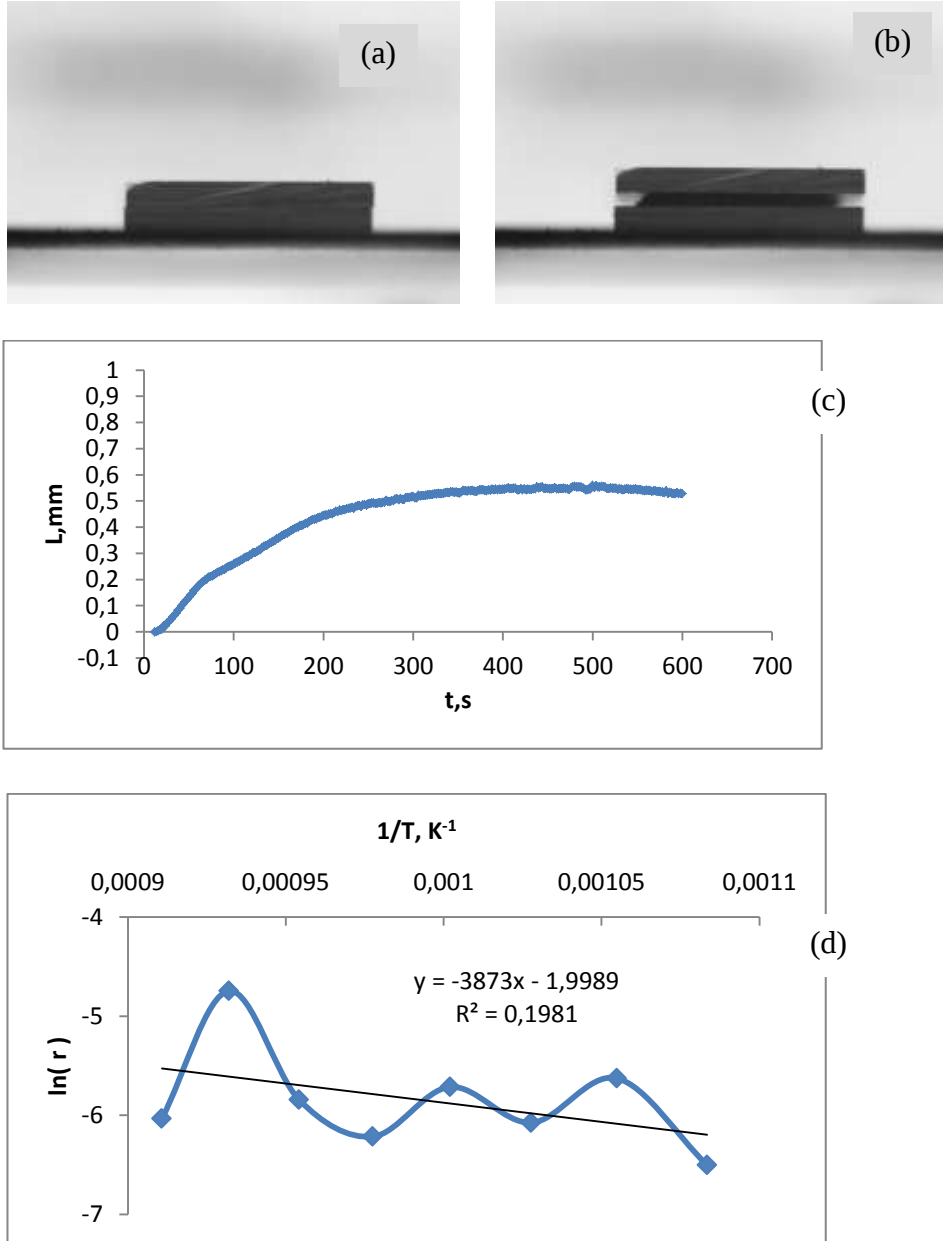


Şekil 4.51 Katalizör kaplı yüzeyi ısıtıcı plakanın üzerine gelecek şekilde ters yerleştirilen taban malzemenin fotoğrafı

Düzgün büyümenin elde edildiği koşullarda; katalizör olarak 5 dakika Co üzerine 5 dakika Ni, indirgeme süresi 5 dakika, sadece orta kısmı katalizör kaplanıp üzerine boş taban malzeme koyularak farklı sıcaklıklarda ve farklı asetilen kısmi basınçlarında deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde çekilen fotoğraflardan uzunluk/zaman cinsinden büyüme hızları hesaplanarak aktivasyon enerjileri ve reaksiyon mertebesi belirlenmiştir.

İlk olarak 1000 mL/dakika He ile temizleme işlemi yapılarak, 200 mL/dakika H₂ ve 100 mL/dakika He indirgeme koşullarında, %5 C₂H₂ için toplam akış hızı 500 mL/dakika olacak şekilde 25 mL/dakika C₂H₂, 200 mL/dakika H₂ ve 375 mL/dakika He kullanılarak, 650°C-675°C-700°C-725°C-750°C-775°C-800°C-825°C sıcaklıklarında bir set deney yapılmıştır. Yapılan tüm deneyler sırasında 2 saniyede bir fotoğraf çekilerek bu fotoğraflardan ImageJ programı ile %siyah alan verileri hesaplanmıştır. Bu verilerden ise uzunluk/zaman cinsinden reaksiyon hızı hesaplanmış ve Arrhenius grafiği çizilerek aktivasyon enerjisi 57,32 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.52). Bu setin sonuçlarında bakıldığında 775°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda katalizör bozulduğundan büyüme gözlenmemiştir. Bu sete ait tüm fotoğraflar incelendiğinde ImageJ'den hesaplanan uzunluk değerleri fotoğraflarda görülen uzunluk değerlerinden farklı olduğu

belirlenmiştir. Bu nedenle hesaplanan uzunluk değerleri 1 mm uzunluğun denk geldiği piksel değeri ile hesaplanan uzunluğun piksel değeri arasında ilişki kurularak hesaplanan bir düzeltme faktörü ile çarpılarak tekrar hesaplanmıştır. Bu deney için yapılan düzeltmeyle aktivasyon enerjisi 32,2 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.52 675°C ve %5 C₂H₂ ile yapılan deney sırasında çekilen fotoğraflar, elde edilen uzunluk-zaman ve Arrhenius grafiği

a. $t=0$ 'da çekilen fotoğraf, b. $t=600$ saniyede çekilen fotoğraf, c. Zamana karşı KNT uzunluğu, d. Arrhenius grafiği

Aynı deney seti 2 kere daha tekrar edilmiştir. Bu deneyler yapılırken temizleme işlemi ve indirgeme süreleri kısaltılarak uzamanın nasıl değiştiği kontrol edilmiştir. 3 dakika temizleme ve 1 dakika indirgeme yapıldığında da büyümenin aynı şekilde sağlandığı görüldüğünden set halinde yapılacak diğer deneylerde bu koşulların kullanılmasına karar verilmiştir. Bu iki deneyin sonuçları da aynı yol izlenerek hesaplandığında aktivasyon enerjileri sırasıyla 34,82 kJ/mol ve 25 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

4.4 Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Bu sonuçlar doğrultusunda çizelge 4.12’de verilen deney seti hazırlanarak büyüme kinetiğinin aydınlatılması için deneylere başlanmıştır.

Çizelge 4.12 Kinetik analiz yapabilmek için izlenilen deney seti

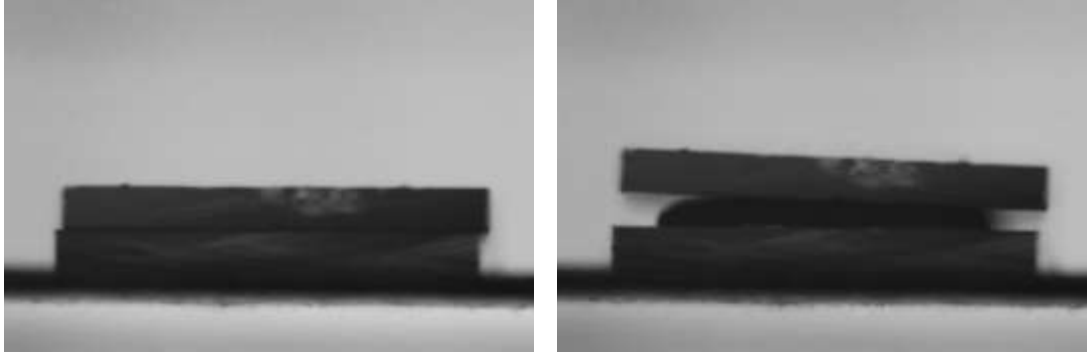
	Sıcaklık, °C		
% C ₂ H ₂	1. tekrar	2. tekrar	3. tekrar
%5 C ₂ H ₂	650	650	650
	675	675	675
	700	700	700
	725	725	725
	750	750	750
	775	775	775
	800	800	800
	825	825	825
%10 C ₂ H ₂	650	650	650
	675	675	675
	700	700	700
	725	725	725
	750	750	750
	775	775	775
	800	800	800
	825	825	825
%15 C ₂ H ₂	650	650	650
	675	675	675
	700	700	700
	725	725	725
	750	750	750
	775	775	775
	800	800	800
	825	825	825

Çizelge 4.12 Kinetik analiz yapabilmek için izlenilen deney seti (devam)

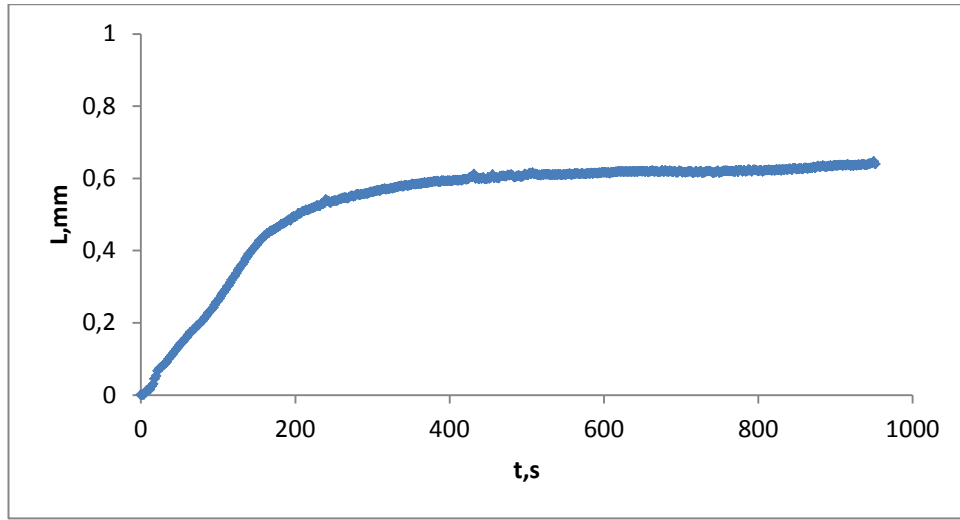
	Sıcaklık, °C		
% C ₂ H ₂	1. tekrar	2. tekrar	3. tekrar
% 20 C ₂ H ₂	650	650	650
	675	675	675
	700	700	700
	725	725	725
	750	750	750
	775	775	775
	800	800	800
	825	825	825

%5 C₂H₂ için tüm deneylerde ilk olarak 3 dakika 1000 mL/dakika He ile temizleme, 1 dakika 200 mL/dakika H₂ ve 100 mL/dakika He ile indirgeme ve %5 C₂H₂ için toplam akış hızı 500 mL/dakika olacak şekilde 25 mL/dakika C₂H₂, 200 mL/dakika H₂ ve 375 mL/dakika He kullanılarak 15 dakika reaksiyon yapılmış ve 2 saniyede bir fotoğraflar çekilmiştir. Aynı yol izlenerek ImageJ programıyla hesaplanan %siyah alan verilerinden yararlanılarak uzunluk/zaman cinsinden reaksiyon hızı hesaplanmış ve Arrhenius grafiği çizilerek aktivasyon enerjisi ilk tekrar için 18,65 kJ/mol, ikinci tekrar için 41,65 kJ/mol, üçüncü tekrar için 11,68 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. İkinci tekrar için hesaplanan aktivasyon enerjisi diğer değerlerden çok farklı olduğundan bu sette yapılan deneysel hatayı ortadan kaldırmak amacıyla bu set tekrar edilmiştir ve aktivasyon enerjisi 25,22 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

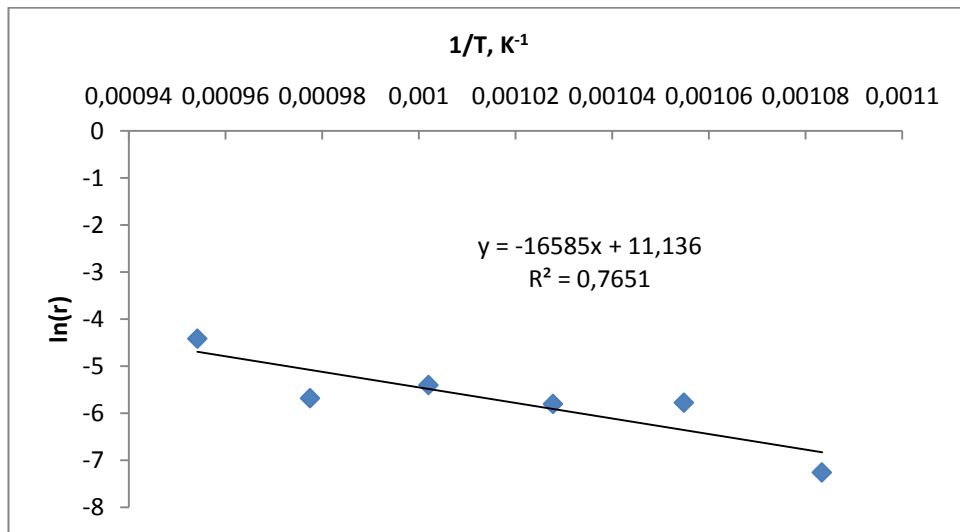
Aynı koşullarda ve aynı yöntem izlenerek %10 C₂H₂ için 3 tekrar olacak şekilde deneyler yapılmıştır. Şekil 4.53'te bu deney setinden 700°C'deki deneyde çekilen fotoğraflar ve şekil 4.54'te ise deneydeki zamana karşı uzunluk grafiği verilmiştir. verilmiştir. Aktivasyon enerjileri hesaplandığında sırasıyla 137,88 kJ/mol, 47,31 kJ/mol ve 27,73 kJ/mol olarak bulunmuştur (Şekil 4.55). Bu deneyler yapılırken belirlenen hatalı deneylerin tekrar edilmesine rağmen hesaplanan aktivasyon enerjileri birbirinden çok farklı değerler elde edilmiştir. Bu durum yapılan bir çok deneyde de gözlemlendiği gibi çalışılan sistemle yapılan deneylerin tekrarlanabilirliğinin düşük olmasından ve ImageJ programıyla yapılan hesaplamalardan gelebilecek hatalara bağlanmaktadır.



Şekil 4.53 %10 C₂H₂ ile 700°C’de yapılan deneyin görüntüleri

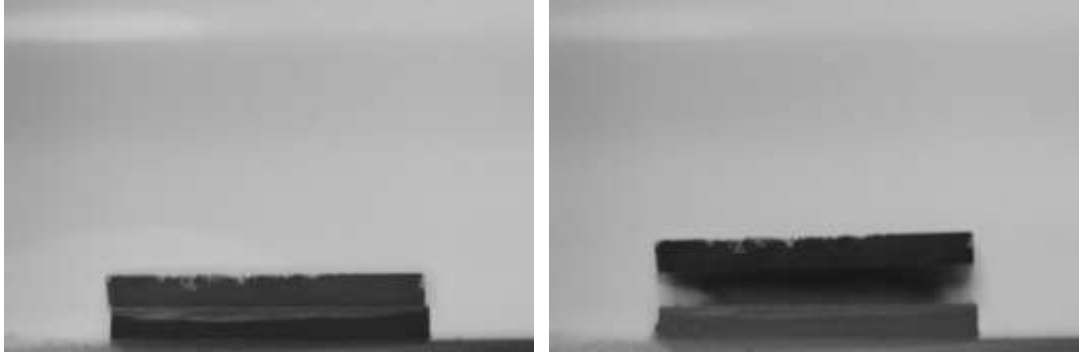


Şekil 4.54 %10 C₂H₂ ile 700°C’de yapılan deneyin zamana karşı uzunluk grafiği

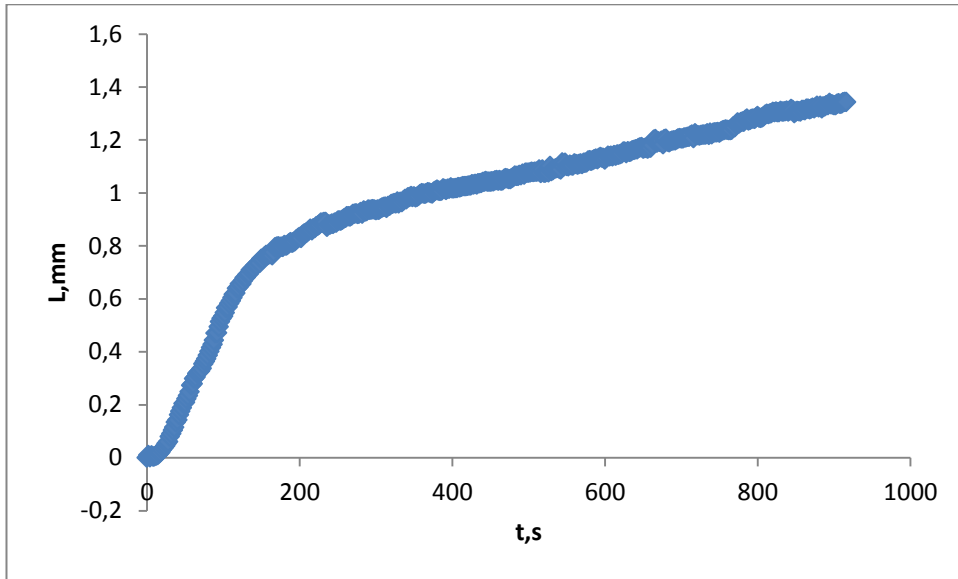


Şekil 4.55 %10 C₂H₂ için 1. tekrardaki Arrhenius grafiği

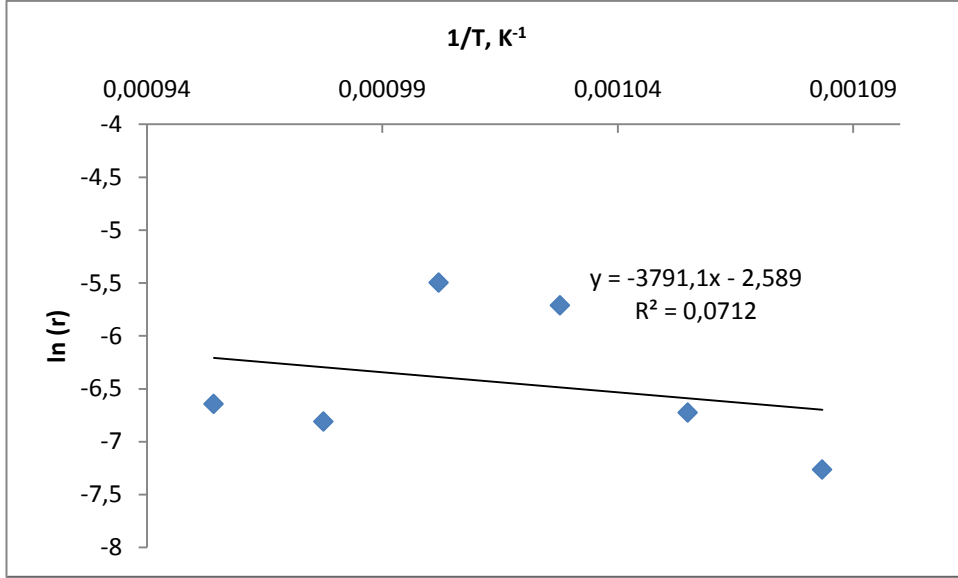
Aynı koşullarda %15 C₂H₂ için 3 tekrar olacak şekilde deneyler yapılmıştır. Aktivasyon enerjileri hesaplandığında sırasıyla 117,19 kJ/mol, 98,4 kJ/mol ve 31,52 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu deneye ait fotoğraflar şekil 4.56’de, zamana karşı uzunluk grafiği şekil 4.57’de ve aktivasyon enerjisi hesaplanırken yararlanılan Arrhenius grafiği şekil 4.58’da verilmiştir.



şekil 4.56 %15 C₂H₂ ile 700°C’de yapılan deneyin görüntüleri

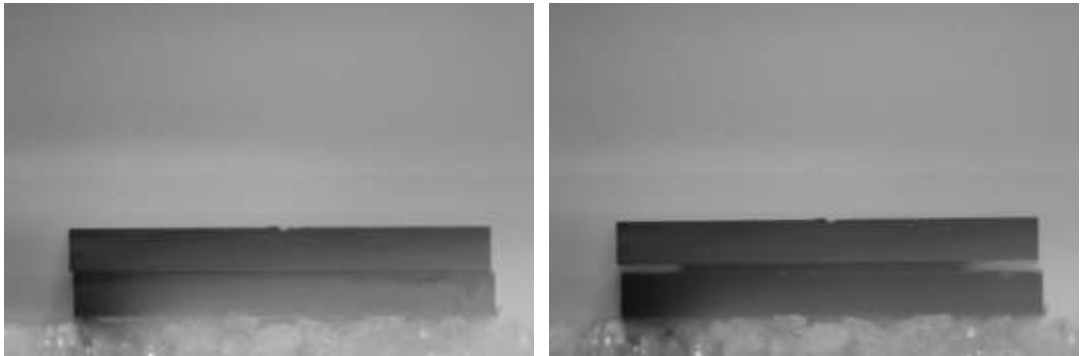


şekil 4.57 %15 C₂H₂ ile 700°C’de yapılan deneyin zamana karşı uzunluk grafiği

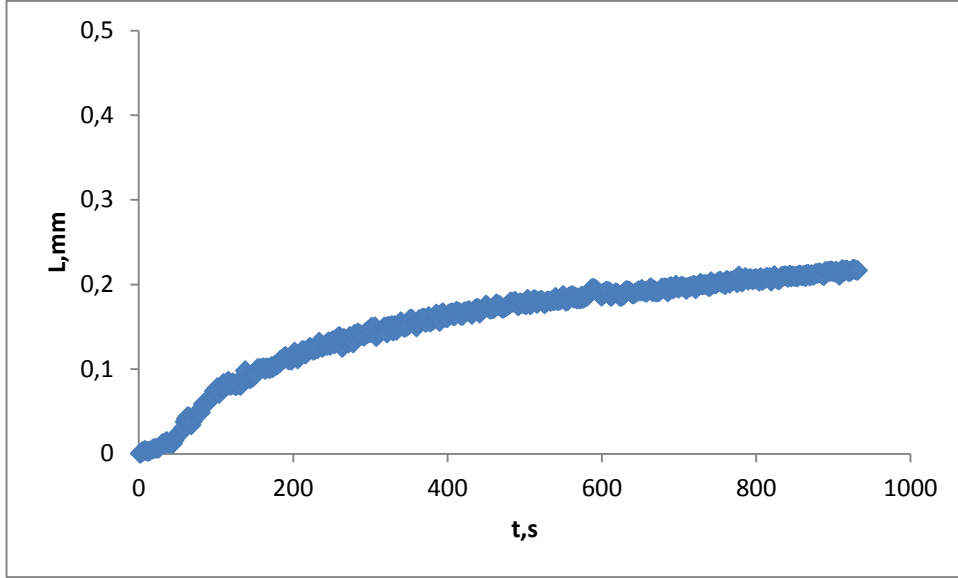


Şekil 4.58 %15 C₂H₂ için 1. tekrardaki Arrhenius grafiği

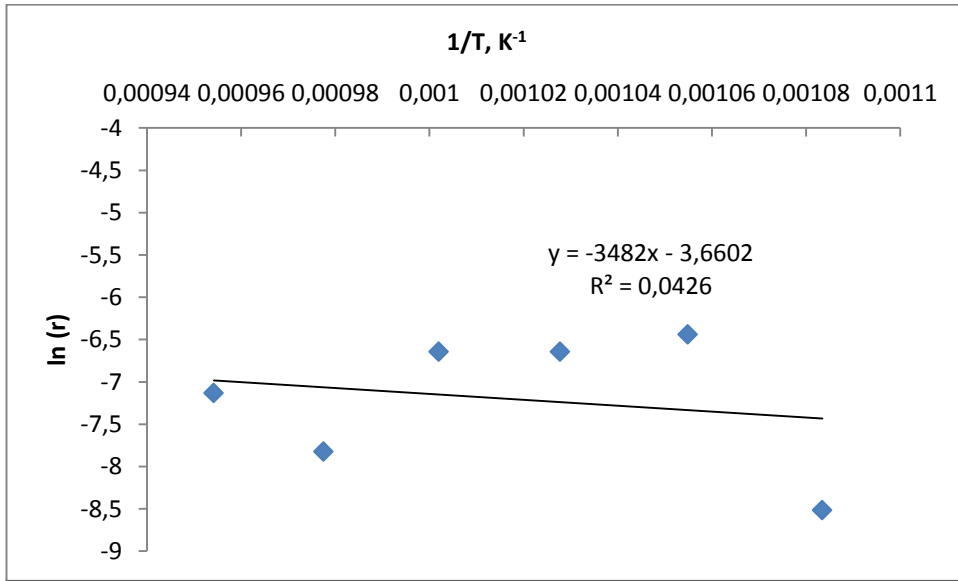
Aynı koşullarda %20 C₂H₂ için 3 tekrar olacak şekilde deneyler yapılmıştır. Aktivasyon enerjileri hesaplandığında sırasıyla 175,96 kJ/mol, 84,44 kJ/mol ve 28,95 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu deneye ait fotoğraflar şekil 4.59’da, zamana karşı uzunluk grafiği şekil 4.60’ta ve aktivasyon enerjisi hesaplanırken yararlanılan Arrhenius grafiği şekil 4.61’de verilmiştir.



Şekil 4.59 %20 C₂H₂ ile 750°C’de yapılan deneyin fotoğrafları



Şekil 4.60 %20 C₂H₂ ile 750°C’de yapılan deneyin zamana karşı uzunluk grafiği



Şekil 4.61 %20 C₂H₂ için 1. tekrardaki Arrhenius grafiği

4.5 Büyüme Reaksiyonu Mertebesinin Hesaplanması

Büyüme reaksiyonunun mertebesi hesaplanırken reaksiyon hızının asetilenin kısmi basıncına n . mertebeden bağlı olduğu varsayımı yapılmıştır. Bu hız ifadesine göre yazılan denklem doğrusallaştırılarak deney yapılan 6 sıcaklık değeri için grafiğe geçirilmiş ve grafiğin eğimi reaksiyon mertebesini vermektedir.

Karbon nanotüp oluşum hızı;

$$r_{KNT} = k \times P_{C_2H_2}^n \quad (4.1)$$

şeklinde varsayılmıştır. Denklem doğrusallaştırıldığında;

$$\ln r_{KNT} = \ln k + n \times \ln P_{C_2H_2} \quad (4.2)$$

elde edilir. Asetilenin kısmi basıncı gaz karışımının hacim oranı mol oranı olarak kabul edilerek hesaplanmıştır. Örneğin %5 asetilen için Dalton yasasından yararlanarak ve toplam basınç 600 Torr olduğundan;

$$P_{C_2H_2} = y_{C_2H_2} \times P_T \quad (4.3)$$

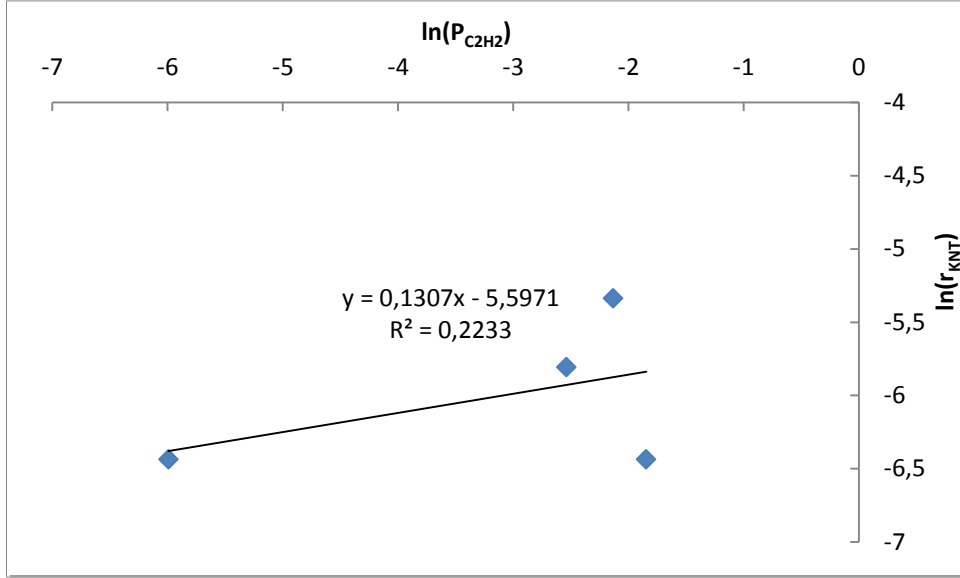
$$P_{C_2H_2} = 0.05 \times 0.79 \text{ atm} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

olarak hesaplanmıştır. Tüm akış hızlarındaki asetilen kısmi basınçları çizelge 4.13'te verilmiştir.

Çizelge 4.13 Asetilenin kısmi basınçları

Toplam akış hızında asetilen yüzdesi	Asetilen kısmi basıncı, atm
%5	0.0025
%10	0.0790
%15	0.1185
%20	0.1580

Deneyler yapılırken yukarıda verilen akış hızlarında C_2H_2 ve 6 farklı sıcaklıkta reaksiyon hızları (uzunluk/zaman) hesaplanmıştır. Hesaplanan hız değerlerinin doğal logaritması alınarak grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.62) ve hesaplanan mertebe değerleri çizelge 4.14'te verilmiştir.



Şekil 4.62 675°C’de hesaplanan reaksiyon mertebesinin belirlendiği grafik

Çizelge 4.14 Hesaplanan tüm reaksiyon mertebeleri

Sıcaklık, °C	Mertebe
650	-0.1121
675	0.1307
700	0.0625
725	0.0114
750	-0.2208
775	0.0913

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan soğuk duvarlı CVD reaktörü ile yapılan reaksiyon kinetiğini araştırmaya yönelik çalışmalar literatürde yapılan çalışmaların dışında bir yaklaşımla yapılmıştır. Bu nedenle elde edilen sonuçlar bu zamana kadar aydınlatılamamış olan karbon nanotüp büyüme mekanizmasının açıklanmasında daha doğru bulgular sağlamaktadır.

Çalışmalara istenilen uzunlukta karbon nanotüp ormanı büyütülebilecek optimum koşulların belirlenmesi denemeleri ile başlanmıştır. Koşullar belirlendikten sonra aktivasyon enerjisi ve büyüme reaksiyonunun mertebesi hesaplanmıştır.

Hesaplanan aktivasyon enerjileri çizelge 5.1’de verilmiştir. Burada elde edilen en küçük aktivasyon enerjisi değeri 11.68 kJ/mol, en büyük değer ise 175.96 kJ/mol’dür. Çizelge 5.2’de $C_2H_2 \rightarrow \cdot C_2H + H\cdot$ tepkimesi için çeşitli araştırmacıların bulduğu aktivasyon enerjileri verilmiştir. Bu bulgular hem kaynak taraması hem de deneysel ve teorik çalışmaları içermektedir. Çizelge 5.2’den de görüldüğü gibi asetilen molekülünden sadece bir hidrojen atomu koparmak için gerekli aktivasyon enerjisi 297 kJ/mol ile 626 kJ/mol değerleri arasında değişmektedir. Ek olarak, bu en küçük ve en büyük değerler, aynı araştırmacıların aynı şartlarda bulduğu aktivasyon enerjisi değerleridir.

Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü bir prosesin nasıl yürüdüğü ile ilgili bilgi vermektedir. Yüzey tepkimesi kontrollü proseslerin aktivasyon enerjileri fiziksel proseslerin aktivasyon enerjilerinden büyüktür. Asetilen molekülünden bir hidrojen atomu koparmak için gerekli aktivasyon enerjisi değerlerinin ortalaması 473 kJ/mol’dür. Gerçekleştirilen deneylerdeki aktivasyon enerjisi değerleri ortalaması ise 65 kJ/mol’dür. Bu bulgu tek başına, KNT oluşum prosesinin kütle aktarım kontrollü yürüdüğünün kanıtıdır.

Çizelge 5.1 % 5 - %20 asetilen derişimlerinde hesaplanan aktivasyon enerjileri

	Asetilen derişimleri			
	% 5	% 10	% 15	% 20
	18.65	137.88	117.19	175.96
	41.65	47.31	98.40	84.44
	11.68	27.73	31.52	28.95
	25.22	-	-	-

Çizelge 5.2 $C_2H_2 \rightarrow \cdot C_2H + H\cdot$ reaksiyonu için çeşitli araştırmacıların bulduğu aktivasyon enerjileri (kinetics.nist.gov/kinetics, 2014)

Çalışma Türü	Araştırmacı (Yıl/Yazar Adı/Sayfa)	Sıcaklık aralığı, K	Aktivasyon enerjisi, kJ/mol	Mertebe
Kaynak Taraması	1984WAR197C	1500 - 3500	447	2
	1986TSA/HAM1087	700 - 2500	519	1
DeneySEL Çalışmalar	1997KRU/ROT2138- 2146	2580 - 4650	558	2
	1980FRA/JUS231	2100 - 3000	446	2
	1975BEC/MAC1363	4860 - 6920	626	2
	1975BEC/MAC1363	4860 - 6920	297	2
	1974ALT835	1700 - 2000	461	1
Teorik Çalışmalar	1987WU/SIN975-996	1900 - 2500	451	2
	1978TAN/GAR563-572	1700 - 3400	448	2
	1977JAC55-66	1820 - 2360	477	2

KNT'lerin büyümesi için yazılan reaksiyon hızı ifadesinde büyüme hızının n. mertebeden asetilenin kısmi basıncına bağlı olduğu varsayımı yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilerle hesaplanan mertebe değerlerine bakıldığında tepkime 'sıfırıncı mertebe' olarak belirlenmiştir.

Bu durumda deney yapılan; reaktöre giren gaz akış hızının %5-%10-%15-%20'si asetilen olduğu koşullarda KNT büyümesi karbon kaynağı gazın kısmi basıncından bağımsızdır. Bu akış hızı koşullarında (%5-%20 C_2H_2) tepkime hız ifadesinin basınca bağıllığının anlamsız olabileceği düşünüldüğünden ileride yapılacak çalışmalarda %5 C_2H_2 'nin altındaki akış hızı değerleri ile deney yapılarak hız ifadesinin basınca bağıllığı açıklanabilir.

Literatürde hesaplanan reaksiyon hızı değerleri uzunluk/zaman olarak verilmiştir. Kimyasal reaksiyon mühendisliği yaklaşımı ile hız değerleri harcanan bileşenin mol sayısı temel alınarak hesaplanmaktadır. Bir diğer yapılabilecek çalışma ise; literatürdeki bu yaklaşımın doğruluğunu farklı çaplarda üretilen KNT'lerin oluşması için harcanması gereken karbonun mol sayısı belirlenerek hesaplanan hız değerlerinin oluşturduğu trend ile uzunluk/zaman cinsinden hesaplanan hız değerlerinin oluşturduğu trendi karşılaştırarak kontrol etmektir.

KAYNAKLAR

- Anonim. 2011. PVD-handy[®]/1M-sm İnce Film Kaplama Sistemi Kullanım Klavuzu. Vaksis Ar-Ge ve Mühendislik, Eğitim, Danışmanlık, Makine San. ve Tic. Ltd. Şti., Ankara.
- Anonymous. 2012a. Web Sitesi: <http://phys.org/news11668.html>, Erişim Tarihi: 9.11.2012.
- Anonymous. 2012b. Web Sitesi: <http://lib.store.yahoo.net/lib/nanolab2000/FH-P-TEM.jpg>, Erişim Tarihi: 9.11.2012.
- Anonymous. 2012c. Web Sitesi: <http://lib.store.yahoo.net/lib/nanolab2000/APJ-A-SEM.jpg>, Erişim Tarihi: 9.11.2012.
- Anonymous. 2012d. Web Sitesi: <http://cnx.org/content/m22580/latest/>, Erişim Tarihi: 9.11.2012.
- Anonymous. 2012e. Web Sitesi: http://science.uwaterloo.ca/~foldvari/research_program/index.html, Erişim Tarihi: 9.11.2012.
- Anonymous. 2012f. Web Sitesi: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/bc/Multiwalled_Carbon_Nanotube.png, Erişim Tarihi: 10.11.2012.
- Anonymous. 2012g. Web Sitesi: <http://tr.scribd.com/doc/21395333/Molecular-Dynamics-Simulations-of-Carbon-Dioxide-Molecules-Confined-in-Single-Walled-Carbon-Nanotubes>, Erişim Tarihi: 11.11.2012.
- Anonymous. 2014a. Web Sitesi: <http://www.intechopen.com/source/html/16801/media/image4.png>, Erişim Tarihi: 15.04.2014.
- Anonymous. 2014b. Web Sitesi: http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope, Erişim Tarihi: 16.04.2014.
- Anonymous. 2014c. Web Sitesi: <http://www.d2inlinesolutions.com/technology/sputtering.html>, Erişim Tarihi: 17.04.2014.
- Anonymous. 2014d. Web Sitesi: <http://imagej.nih.gov/ij/docs/intro.html>, Erişim Tarihi: 20.04.2014.
- Anonymous. 2014e. Web Sitesi: <http://www.intechopen.com/source/html/16801/media/image4.png>, Erişim Tarihi: 25.04.2014.
- Anonymous. 2014f. Web sitesi: http://en.wikipedia.org/wiki/Ellipsometry#mediaviewer/File:Ellipsometry_setup.svg, Erişim Tarihi: 30.05.2014.

- Anonymous. 2014g. Web Sitesi: http://www.chem.uwec.edu/Chem405_s01/malenirf/project.html, Erişim Tarihi: 08.07.2014.
- Abdullahi, I., Sakulchaicharoen, N. and Herrera, J., E. 2012. A mechanistic study on the growth of multi-walled carbon nanotubes by methane decomposition over nickel–alumina catalyst. *Diamond and Related Materials*, 23, 76-82.
- Ago, H., Uehara, N., Yoshihara, N., Tsuji, M., Yumura, M., Tomonaga, N. and Setoguchi, T. 2006. Gas analysis of the CVD process for high yield growth of carbon nanotubes over metal-supported catalysts. *Carbon*, 44(14), 2912–2918.
- Alexiadis, V.I. and Verykios, X.E. 2009. Influence of structural and preparation parameters of Fe₂O₃/Al₂O₃ catalysts on rate of production and quality of carbon nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*, 117(2-3), 528–535.
- Borghei, M., Karimzadeh, R., Rashidi, A. and Izadi, N. 2010. Kinetics of methane decomposition to CO_x-free hydrogen and carbon nanofiber over Ni-Cu/MgO catalyst. *International journal of hydrogen energy*, 35(17), 9479-9488.
- Chen, J., Shan, J.Y., Tsukada, T., Munekane, F., Kuno, A., Matsuo, M., Hayashi, T., Kim, Y.A. and Endo, M. 2007. The structural evolution of thin multi-walled carbon nanotubes during isothermal annealing. *Carbon*, 45(2), 274-280.
- Chiashi, S., Murakami, Y., Miyauchi, Y. and Maruyama, S. 2004. Cold wall CVD generation of single-walled carbon nanotubes and in-situ Raman scattering measurements of the growth stage. *Chemical Physics Letters*, 386(1-3), 89-94.
- Dupuis, A.C. 2005. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes – a review. *Progress in Materials Science*, 50(8), 929-961.
- Einarsson, E., Murakami, Y., Kadowakia, M. and Maruyama, S. 2008. Growth dynamics of vertically aligned single-walled carbon nanotubes from in situ measurements. *Carbon*, 46(6), 923-930.
- Finnie, P., Li-Pook-Than, A., Lefebure, J. and Austing, D.G. 2006. Optimization of methane cold wall chemical vapor deposition for the production of single walled carbon nanotubes and devices, *Carbon*, 44(15), 3199-3206.
- Guldi, D.M. and Martin, N. 2010. *Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications*. Wiley-VCH, 562, Germany.
- Harris, P. 2009. *Carbon Nanotube Science Synthesis, Properties and Applications*. Cambridge University Press, 301, United Kingdom.
- Hong, H.T., Koh, K.H., Tam, N.T., Minh, P.N., Khai, P.H. and Lee, S. 2009. Combined model for growing mechanism of carbon nanotubes using HFCVD: effect of temperature and molecule gas diffusion. *Thin Solid Films*, 517(12), 3562-3565.

- Hsieh, C., Lin, Y., Chen, W. and Wei, J. 2009. Parameter setting on growth of carbon nanotubes over transition metal/alumina catalysts in a fluidized bed reactor. *Powder Technology*, 192(1),16–22.
- Jose-Yacamán, M., Miki-Yoshida, M., Rendon, L. and Santiesteban, J. 1993. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. *Applied Physics Letters*, 62(2), 202-204.
- Kelly, P.J. and Arnell, R.D. 2000. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56(3), 159-172.
- Khedr, M.H., Halim, A.K.S. and Soliman, N.K. 2008. Effect of temperature on the kinetics of acetylene decomposition over reduced iron oxide catalyst for the production of carbon nanotubes. *Applied Surface Science*, 255(5), 2375-2381.
- Kraetschmer, W., Lamb, L., Fostiropoulos, K. and Huffman, D. 1990. Solid C₆₀: A new form of Carbon. *Nature*, 347, 354-358.
- Krestinin, A.V., Raevskii, A.V. and Kislov, M.B. 2008. Growth rate of carbon filaments during methane pyrolysis on an iron catalyst with analysis using a kinetic–thermodynamic approach. *Carbon*, 46(11), 1450-1463.
- Krueger, A. 2010. *Carbon Nanomaterials and Nanotechnology*. Wiley-VCH, 475, Germany.
- Kumar, M. and Ando, Y. 2010. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: A review on growth mechanism and mass production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10(6), 3739-3758.
- Latorre, N., Romeo, E., Villacampa, J.I., Cazona, F., Royo, C. and Manzon, A. 2010. Kinetics of carbon nanotubes growth on a Ni-Mg-Al catalyst by CCVD of methane: influence of catalyst deactivation. *Catalysis Today*, 154(3-4), 217-223.
- Lebedeva, I.V., Knizhink, A.A. and Gavrikov, A.V. 2011. First principles based kinetic modeling of effect of hydrogen on growth of carbon nanotubes. *Carbon*, 49(7), 2508-2521.
- Lee, Y.T., Kim, N.S., Park, J., Han, J.B., Choi, Y.S., Ryu, H. and Lee, H., J. 2003. Temperature-dependent growth of carbon nanotubes by pyrolysis of ferrocene and acetylene in the range between 700 and 1000 °C. *Chemical Physics Letters*, 372(5-6), 853–859.
- Lehman, J.H, Terrones, M., Mansfield, E., Hurst, E.H. and Meunier, V. 2011. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 49(8), 2581-2602.

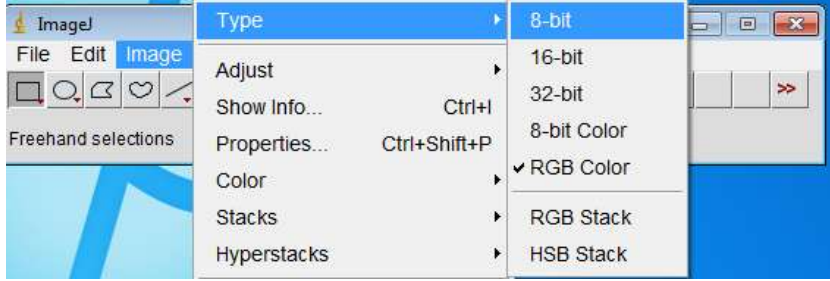
- Liu, K., Jiang, K., Feng, C., Chen, Z. and Fan, S. 2005. A growth mark method for studying growth mechanism of carbon nanotube arrays. *Carbon*, 43(14), 2850-2856.
- Lombardo, J.J. and Chiu, W.K.S. 2011. Reactor scale modeling of multi-walled carbon nanotube growth. *Applied Surface Science*, 257(14), 5931–5937.
- Magrez, A., Seo, J., Smajda, R., Mionić, M. and Forró, L. 2010. Catalytic CVD Synthesis of Carbon Nanotubes: Towards high yield and low temperature growth. *Materials*, 3(11), 4871-4891.
- Maruyama, S., Einarsson, E., Murakami, Y. and Edamura, T. 2005. Growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 403(4-6), 320-323.
- Meshot, E.R., Plata, D., Tawfick, S., Zhang, Y., Verploegen, E. and Hart, A. J. 2009. Engineering vertically aligned carbon nanotube growth by decoupled thermal treatment of precursor and catalyst. *ACS Nano*, 3(9), 2477-2489.
- Nessim, G.D. 2010. Properties, synthesis, and growth mechanisms of carbon nanotubes with special focus on thermal chemical vapor deposition. *Nanoscale*, 2(8), 1306–1323.
- Nessim, G.D., Seita, M., Plata, D.L., O'Brien, K.D., Hart, A., J., Meshot, R., Reddy, C.M., Gschwend, P. and Thompson, C. 2011. Precursor gas chemistry determines the crystallinity of carbon nanotubes synthesized at low temperature. *Carbon*, 49(3), 804-810.
- Ni, L., Kuroda, K., Zhou, L., Kizuka, T., Ohta, K., Matsuishi, K. and Nakamura, J., 2006. Kinetic study of carbon nanotube synthesis over Mo/Co/MgO catalysts. *Carbon* 44(11), 2265–2272.
- Perez-Cabero, M., Romeo, E., Royo, C., Manzan, A., Guerrero-Ruiz, A. and Rodriguez-Ramos, I. 2004. Growing mechanism of CNTs: a kinetic approach. *Journal of Catalysis*, 224(1), 197-205.
- Pirard, S. L., Douven, S., Bossuot, C., Heyen, G. and Pirard, J. 2007. A kinetic study of multi-walled carbon nanotube synthesis by catalytic chemical vapor deposition using a Fe Co/Al₂O₃ catalyst. *Carbon*, 45(6), 1167–1175.
- Puretzky, A.A., Geohegan, D.B., Jesse, S., Ivanov, I.N. and Eres, G. 2005. In situ measurements and modeling of carbon nanotube array growth kinetics during chemical vapor deposition. *Appl. Phys. A*, 81(2), 223–240.
- Rakov, E. G., Ivanova, I. G., Blinova, S. N., Kazakova, N. V., Skudina, V. V., Digurova, N. G. and Bogdanovich, A. K. 2004. Kinetics of Carbon Multi-wall Nanotube Synthesis by Catalytic Pyrolysis of Methane. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 12(1-2), 29-32.

- Reijenga, J.C. 2003. The Wondrous World of Carbon Nanotubes. Eindhoven University of Technology, 96, Eindhoven.
- Shanov, V., Yun, Y. and Schulz, M.J. 2006. Synthesis and characterization of carbon nanotube materials. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 41(4), 377-390.
- Szabó, A., Perri, C., Csató, A., Giordano, G., Vuono, D. and Nagy, J.B. 2010. Synthesis methods of carbon nanotubes and related materials. *Materials*, 3(5), 3092-3140.
- Vinten, P., Lefebvre, J. and Finnie, P. 2009. Kinetic critical temperature and optimized chemical vapor deposition growth of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 469(4-6), 293-297.
- Wirth, C.T., Zhang, C., Zhong, G., Hofmann, S. and Robertson, J. 2009. Diffusion- and reaction-limited growth of carbon nanotube forests. *ACS Nano*, 3(11), 3560-3566.
- Wu, H., Ting, J. and Mishra, D.K. 2008. Growth of carbon nanotubes in the microchannels of glass of glass substrates. *Diamond and Related Materials*, 17(7-10), 1462-1466.
- Yoon, Y.J. and Baik, H.K., 2001. Catalytic growth mechanism of carbon nanofibers through chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, 10(3-7), 1214-1217.
- Yousefzadeh, M., Amani-Tehran M., Lati, M. and Ramakrishan, S. 2010. Morphology and mechanical properties of polyacrylonitrile/multi-walled carbon nanotube (PAN/MWNTS) nanocomposite electrospun nanofibers. *Transaction F: Nanotechnology*, 17(1), 60-65.
- Yu, Z., Chen, D., Totdal, B. and Holmen, A. 2005. Effect of catalyst preparation on the carbon nanotube growth rate. *Catalysis Today*, 100 (3-4), 261-267.
- Zhao, N., He, C., Jiang, Z., Li, J. and Li, Y. 2006. Fabrication and growth mechanism of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition. *Materials Letters*, 60(2), 159-163.
- Zhu, L., Xu, J., Xiao, F., Jiang, H., Hess, D., W. and Wong, C., P. 2007. The growth of carbon nanotube stacks in the kinetics-controlled regime. *Carbon* 45(2), 344-348.

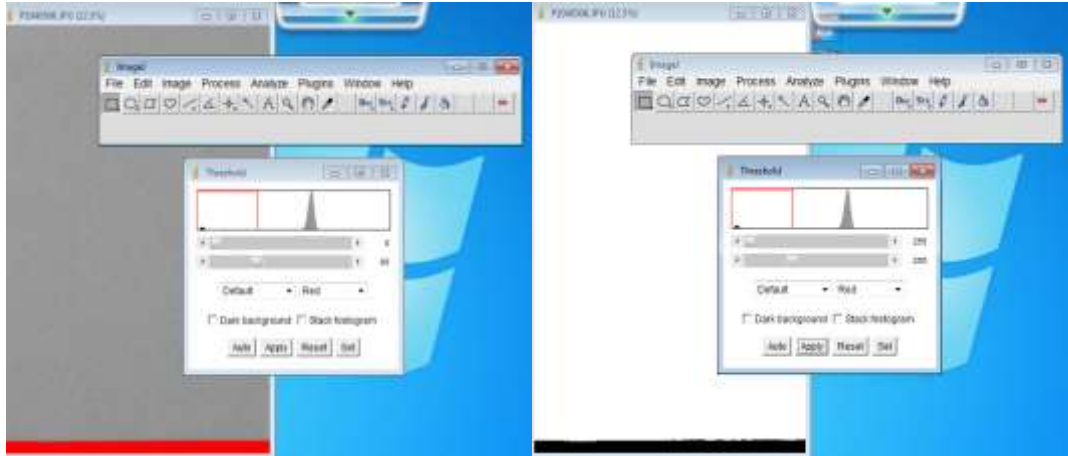
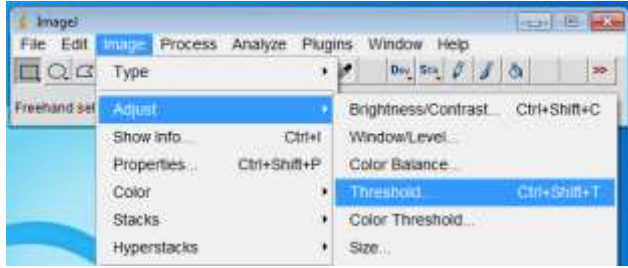
EKLER

- EK 1 Imagej Programı İle %Siyah Alan Oranının Belirlenmesinde İzlenen Basamaklar
- EK 2 KNT Üretimi Parametrelerinin Belirlenebilmesi İçin Uygulanan Deney Koşulları
- EK 3 Farklı Parametrelerin Etkilerinin Gözlenebilmesi için Yapılan Deneylerin Koşulları

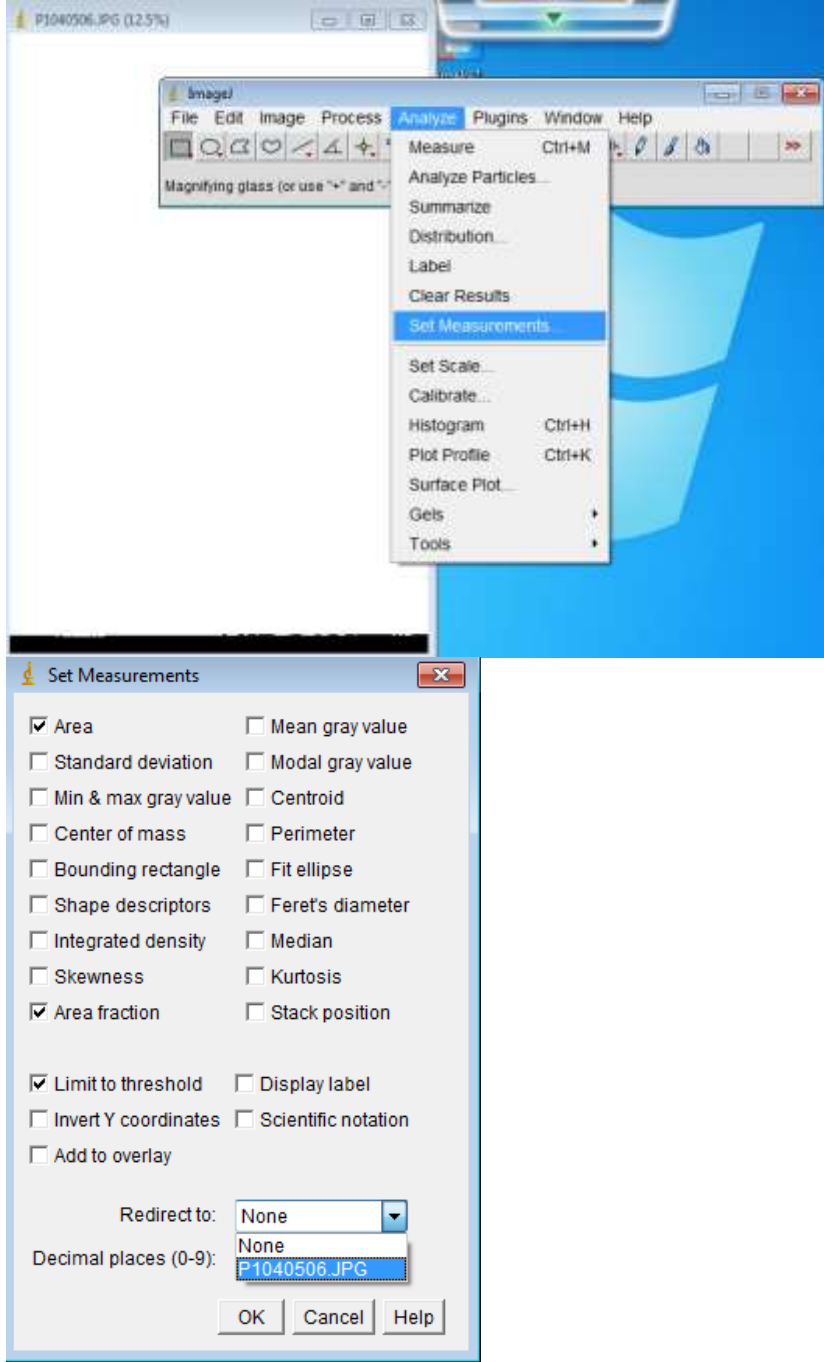
EK 1 ImageJ Programı İle %Siyah Alan Oranının Belirlenmesinde İzlenen Basamaklar



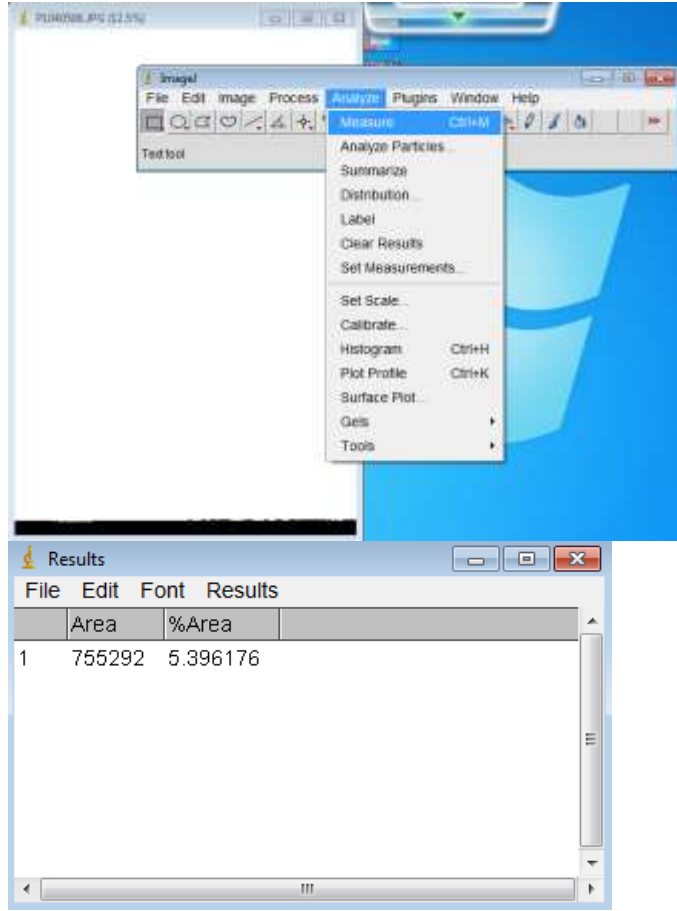
Şekil 1 ImageJ programı ile fotoğraf açılır. Image – Type- 8 bit seçilir.



Şekil 2 Image- Adjust- Threshold- Apply tıklanarak fotoğraftaki siyah ve beyaz alanların ayrılması sağlanır.



Şekil 3 Analyze- Set Measurements a tıklandığında çıkan pencereden Area, Area Fraction, Limit to Threshold seçenekleri seçilir ve virgülden sonra 6 basamak anlamlı olacağından Decimal Places 6 olarak değiştirilir.



Şekil 4 Tekrar Analyze- Measurements seçildiğinde karşımıza çıkan ekranda çekilen fotoğraftaki siyah renkli kısmın alanı % Area Fraction olarak görülmektedir.

EK 2 KNT Üretimi Parametrelerinin Belirlenebilmesi İçin Uygulanan Deney Koşulları

Çizelge 1 Deney koşulları

Deney No	Substrat	Katalizör	İndirgeme				Reaksiyon				
			Sıcaklık, °C	Süre, dk	Q _{Ar} , sccm	Q _{H₂} , sccm	Sıcaklık, °C	Süre, dk	Q _{C₂H₂} , sccm	Q _{Ar} , sccm	Q _{H₂} , sccm
1	Kuvars	73nmAl/24nmFe	700	3	120	150	900	16	120	120	150
2	Kuvars	73nmAl/24nmFe	700	5	120	150	825 750	50 25	120 120	120 300	150 150
3	Kuvars	73nmAl/24nmFe	700	30	100	200	820	10	25	475	-
4	Kuvars	8 nm Fe	700	30	100	200	820	10	25	475	-
5	Kuvars	8nm Fe	700	30	100	200	820	5 5 5	16 16 25	100 475 475	200 - -
6	Yüksek katkılı Si	8 nm Fe	700	30	100	200	820	10	25	475	-
7	Yüksek katkılı Si	73nmAl/8nmFe	700	30	100	200	820	10	25	475	-
8	Kuvars	8 nm Fe	700	30	100	200	820	10	25	475	-
9	Fused Silika	8 nm Fe	700	30	100	200	820	10	25	475	-
10	Fused Silika	73nmAl/8nmFe	700	30	100	200	820	10	25	475	-
11	Silika	8 nm Fe	700	30	100	200	820	10	25	475	-
12	Silika	73nmAl/8nmFe	700	30	100	200	820	10	25	475	-

Çizelge 1 Deney koşulları (devam)

13	Yüksek katkılı Si	8nmFe	700	30	100	200	820	10	25	475	-
14	Yüksek katkılı Si	73nmAl/8nmFe	700	30	100	200	820	10	25	475	-
15	Kuvars	8 nm Fe	700	30	100	200	700	60	16	100	200
16	Kuvars kristal	8 nm Fe	700	30	100	200	700	60	16	100	200
17	Kuvars	73nmAl/8nmFe	700	30	100	200	700	30	16	100	200
18	Kuvars kristal	73nmAl/8nmFe	700	30	100	200	700	30	16	100	200
19	Kuvars kristal	8 nm Fe	700	30	100	200	820	12	16	100	200
20	Kuvars kristal	73nmAl/8nmFe	700	30	100	200	820	12	16	100	200
21	Çelik	0,025nm Al	700	5	100	200	820		16	100	200
22	Kuvars	8nm Fe	700	30	100	200	820	10	16	100(He)	200

EK 3 Farklı Parametrelerin Etkilerinin Gözlenebilmesi için Yapılan Deneylerin Koşulları

Çizelge 1 Taban malzeme olarak kuvars kullanılan deneylerin indirgeme koşulları ve katalizörleri

Kuvars									Kuvars + Al/43								
Fe (mm)	İndirge me sıcaklığı 1, °C	İndirge me süresi	Ni (mm)	İndirge me sıcaklığı 1, °C	İndirge me süresi	Co (mm)	İndirge me sıcaklığı 1, °C	İndirge me süresi	Fe (mm)	İndirge me sıcaklığı 1, °C	İndirge me süresi	Ni (mm)	İndirge me sıcaklığı 1, °C	İndirge me süresi	Co (mm)	İndirge me sıcaklığı 1, °C	İndirge me süresi
10	600	2	10	600	2	10	600	2	10	600	2	10	600	2	10	600	2
10	700	2	10	700	2	10	700	2	10	700	2	10	700	2	10	700	2
10	850	2	10	850	2	10	850	2	10	850	2	10	850	2	10	850	2
60	600	2	60	600	2	60	600	2	60	600	2	60	600	2	60	600	2
60	700	2	60	700	2	60	700	2	60	700	2	60	700	2	60	700	2
60	850	2	60	850	2	60	850	2	60	850	2	60	850	2	60	850	2
100	600	2	100	600	2	100	600	2	100	600	2	100	600	2	100	600	2
100	700	2	100	700	2	100	700	2	100	700	2	100	700	2	100	700	2
100	850	2	100	850	2	100	850	2	100	850	2	100	850	2	100	850	2
10	600	10	10	600	10	10	600	10	10	600	10	10	600	10	10	600	10
10	700	10	10	700	10	10	700	10	10	700	10	10	700	10	10	700	10
10	850	10	10	850	10	10	850	10	10	850	10	10	850	10	10	850	10
60	600	10	60	600	10	60	600	10	60	600	10	60	600	10	60	600	10
60	700	10	60	700	10	60	700	10	60	700	10	60	700	10	60	700	10
60	850	10	60	850	10	60	850	10	60	850	10	60	850	10	60	850	10
100	600	10	100	600	10	100	600	10	100	600	10	100	600	10	100	600	10
100	700	10	100	700	10	100	700	10	100	700	10	100	700	10	100	700	10
100	850	10	100	850	10	100	850	10	100	850	10	100	850	10	100	850	10
10	600	30	10	600	30	10	600	30	10	600	30	10	600	30	10	600	30
10	700	30	10	700	30	10	700	30	10	700	30	10	700	30	10	700	30
10	850	30	10	850	30	10	850	30	10	850	30	10	850	30	10	850	30
60	600	30	60	600	30	60	600	30	60	600	30	60	600	30	60	600	30
60	700	30	60	700	30	60	700	30	60	700	30	60	700	30	60	700	30
60	850	30	60	850	30	60	850	30	60	850	30	60	850	30	60	850	30
100	600	30	100	600	30	100	600	30	100	600	30	100	600	30	100	600	30
100	700	30	100	700	30	100	700	30	100	700	30	100	700	30	100	700	30
100	850	30	100	850	30	100	850	30	100	850	30	100	850	30	100	850	30

Çizelge 2 Taban malzeme olarak katkılı silisyum kullanılan deneylerin indirgeme koşulları ve katalizörleri

[illegible]

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Berrak ERKMEN

Doğum Yeri : Zonguldak

Doğum Tarihi : 01.08.1990

Medeni Hali : Bekâr

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Kdz. Ereğli Anadolu Lisesi (2007)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği
Bölümü (2011)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği
Anabilim Dalı (Eylül 2011-Temmuz 2014)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar

1. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü,
Araştırma Görevlisi, Aralık 2013-

Ulusal Kongreler

1. Yağlıkçı, S., Soysal, F., **Erkmen, B.**, Çiçek, B. 2013. Comparison of carbon nanotubes produced by hot wall and cold wall chemical vapor deposition. NanoTR-9, 24-28 June 2013, Atatürk University, Erzurum.
2. Soysal, F., **Erkmen, B.**, Çiçek, B. 2014. Effect of Magnetron Sputtering Parameters on the Coating Thickness of Iron and Aluminum. ISTS-2014, 25-27 June 2014, Istanbul Technical University, Istanbul.
3. **Erkmen, B.**, Soysal, F., Çiçek, B. 2014. Soğuk Duvarlı CVD Yöntemi ile Karbon Nanotüp Üretimi. UKMK-11, 02-05 Eylül 2014, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.